

Universidad Carlos III de Madrid

Escuela Politécnica Superior
Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e
Ingeniería Química



Proyecto Fin de Carrera
Ingeniería Industrial

Estudio del ángulo de contacto y de la
mojabilidad a alta temperatura de fases
líquidas en la sinterización de metales.

Autor: Álvaro Rodríguez García-Cebadera
Directora: Dra. Mónica Campos Gómez
Raquel de Oro Calderón

Leganés, octubre 2010



Título: Estudio del ángulo de contacto y de la mojabilidad a alta temperatura de fases líquidas en la sinterización de metales.
Autor: Álvaro Rodríguez García-Cebadera
Director: Dra. Mónica Campos Gómez
Raquel de Oro Calderón

EL TRIBUNAL

Presidente: JOSÉ MANUEL TORRALBA CASTELLÓ

Vocal: ALEJANDRO QUESADA GONZÁLEZ

Secretario: JOSÉ ANTONIO SICRE-ARTALEJO

Realizado el acto de defensa y lectura del Proyecto Fin de Carrera el día 25 de OCTUBRE de 2010 en Leganés, en la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de Madrid, acuerda otorgarle la CALIFICACIÓN de

VOCAL

SECRETARIO

PRESIDENTE

AGRADECIMIENTOS

Creo que la gran mayoría de los proyectos que he leído comienzan resaltando que estas palabras han sido las más difíciles de escribir. Para mí, sin embargo, han sido todo lo contrario; basta cerrar un instante los ojos y pensar en esas personas que han estado a tu lado durante todos estos años de esfuerzo y entrega, para que las palabras fluyan por sí solas.

En primer lugar, gracias a Mónica y a Raquel, mis tutoras en este proyecto. A Mónica por su dedicación y entusiasmo, por la confianza que siempre ha puesto en mí, o por lo menos así lo he sentido yo; por tener siempre una sabia respuesta a mis dudas y por hacer que la barrera que a veces separa a profesores y alumnos haya quedado difuminada y sustituida por un trato afable y cordial. A Raquel, por haberme ayudado en todo lo que ha estado en su mano, siempre atenta y dispuesta a solucionarme cualquier duda, y por tener siempre una sonrisa para cuantos la rodean. Creo que con nadie me hubiera sentido tan cómodo haciendo este proyecto como con vosotras.

A mis compañeros de Universidad: Javito, Jesús, Parra, Peñu y Rubén. Habéis hecho el camino hasta la meta mucho más ligero. Gracias por esas montañas de apuntes, por los consejos de “estúdiate esto”, por las risas, por los ánimos, por seguir contando conmigo incluso ahora, que cada uno tiene ya su propio camino y, en definitiva, gracias por lo más valioso que me habéis dado: gracias por vuestra amistad.

A mis padres y a mi hermano, que sin duda han sufrido las consecuencias de las noches sin dormir, los nervios previos a los exámenes, los bajones cuando las cosas no salían del todo bien, las alegrías con algún que otro aprobado inesperado... Gracias por haberme apoyado y ayudado siempre y por haber tenido la paciencia animarme en todo momento, año tras año durante esta larga etapa. No hubiera podido hacerlo sin vuestro apoyo y cariño.

Y por último quisiera dar las gracias a la persona que sin duda más me ha apoyado y también la que más me ha exigido. Esa persona especial que ha sabido recompensarme con una sonrisa en los buenos momentos y con un cálido abrazo en los malos; la que me ha esperado infinitos días en todos estos años de exámenes y la que, lamentablemente, peor lo ha pasado con mi ausencia. Estas palabras quedarán reflejadas en estas páginas y cobrarán sentido de nuevo cada vez que alguien las lea, por eso, tengo la necesidad de decírtelo aquí y ahora que te quiero, María. Todo esto también es algo tuyo. La tarea de ser ingeniero por fin la hemos tachado de la lista. ¿Cuál era la siguiente?...¡¡Pues vamos a cumplirla...y a volar!!.

“La sabiduría suprema consiste en tener sueños lo bastante grandes como para no perderlos de vista mientras se persiguen”. William Faulkner.

ÍNDICE

RESUMEN.....	3
ABSTRACT	5
1. ANTECEDENTES	7
1.1. Fundamentos del mojado.....	7
1.2. Sinterización	15
1.3. Sinterización en fase líquida.....	27
1.4. Infiltración	37
1.5. Fases líquidas en la sinterización del Fe.....	39
2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	41
3. MATERIALES Y PROCESO EXPERIMENTAL	43
3.1. Materiales	43
3.2. Métodos experimentales	44
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	59
4.1. Caracterización de los sustratos.....	59
4.2. Estudio del ángulo de mojado	63
4.3. Estudio de la infiltración.....	80
5. CONCLUSIONES	91
6. LÍNEAS DE FUTURO	93
7. ANEXOS.....	95
ANEXO I. Descripción del equipo	95
ANEXO II. Ajuste y calibración del equipo.....	98
ANEXO III. Tablas de datos.....	102
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

RESUMEN

El desarrollo de componentes metálicos mediante pulvimetalurgia tiene una gran importancia en la industria moderna, tanto por sus características distintivas respecto a otros procesos, como por sus numerosas aplicaciones. Dentro de esta tecnología, es clave la etapa de sinterización dada su elevada influencia en las propiedades finales de los componentes. Esta sinterización puede darse en estado sólido o con presencia de fases líquidas y, en ambos casos, el estudio de las variables que intervienen en el proceso, así como la determinación de los valores óptimos de las mismas, se convierte en algo fundamental a la hora de conseguir las propiedades deseadas en cada caso.

La sinterización con fase líquida es uno de los métodos más efectivos para acelerar los mecanismos de sinterización en el procesado de aceros pulvimetalúrgicos de baja aleación. Una de las variables que influye en la sinterización en fase líquida es el denominado ángulo de contacto (o de mojado) existente entre una superficie sólida y un líquido, parámetro íntimamente relacionado con la “mojabilidad”. El estudio de sus principios y ecuaciones fundamentales, así como el desarrollo de un método de medida válido y de los parámetros que, a su vez, afectan a dicha medida, es básico para entender convenientemente el proceso global de la sinterización en fase líquida.

El conocimiento del fenómeno de la mojabilidad es de gran importancia en numerosas aplicaciones. Desafortunadamente, la investigación experimental de la mojabilidad en los metales fundidos conlleva numerosos problemas. Se requieren equipos de experimentación complejos, una alta pureza de los materiales, eliminación de los efectos no deseados del ambiente, así como sofisticadas técnicas de evaluación de los resultados. Consecuentemente, los datos obtenidos en numerosas investigaciones presentan cierta dispersión, por lo que resulta deseable un enfoque crítico de la información obtenida experimentalmente y el desarrollo de modelos teóricos más fiables para predecir el comportamiento de la mojabilidad.

Este proyecto está centrado principalmente en el estudio a alta temperatura de la mojabilidad de diferentes materiales metálicos sobre el hierro. Tiene como objetivo comprender el comportamiento de la fase líquida a alta temperatura, en términos de evolución del mojado y de su capacidad de infiltración. Para ello se han realizado ensayos del ángulo de contacto y de infiltración, empleando el método de la gota sésil, monitorizando con un equipo Krüss la evolución de la gota (formación y propagación, disolución e infiltración) en función del sustrato sobre el que ha sido expuesta. Se han modificado algunas de las variables ligadas al proceso con el fin de determinar su influencia y evaluar qué método de medida es el más apropiado en función de cada sistema.

Palabras clave: Mojabilidad a alta temperatura, infiltración, sinterización en fase líquida, diseño de aleaciones maestras, aceros de baja aleación sinterizados.

ABSTRACT

The development of metallic components by powder metallurgy is very important in the modern industry, both for its distinctive features compared to other processes, such as for its numerous applications. Within this technology, the sintering stage is especially important due to the high influence on the final properties of the components. Sintering can occur in solid or in presence of liquid phases and, in both cases, the study of the variables involved in the process, as well as the determination of the optimal settings of these variables, becomes essential to achieve the desired properties in each case.

Liquid-phase sintering is one of the most effective methods to accelerate the mechanisms of sintering in powder metallurgy processing of low alloy steels. One variable that has influence on the liquid-phase sintering is the so-called contact angle (or wet angle) between a liquid and a solid surface, closely related to the property “wettability”. The study of its fundamental principles and equations, as well as the development of a valid measurement method and the parameters which, in turn, affect the measure, are essential points to properly understand the overall process of liquid-phase sintering.

Knowledge about wetting phenomena is of great importance in many applications. Unfortunately, several problems are encountered in the experimental investigation of wetting by liquid metals. It requires complex experimental devices, high purity of materials, elimination of unwanted environmental effects and sophisticated techniques for data evaluation. Consequently, data obtained in different investigations are slightly scattered, which makes highly desirable both the critical approach to the experimentally obtained knowledge and the development of more reliable theoretical models to predict the wetting behavior.

This project is primarily focused on the study of iron wettability by different liquid metals under high temperature conditions. It aims to understand the behavior of the liquid phase at high temperatures, in terms of wetting evolution and filtration capacity. Several contact angle and filtration experiments have been done for this purpose, using the sessile drop method in a Krüss equipment and monitoring the evolution of the drop (formation and propagation, dissolution and filtration) as a function of the substrate features. Some of the variables associated with the process have been modified in order to determine their influence and evaluate which measurement method is the most suitable in each system.

Keywords: Wettability at high temperatures, filtration, liquid-phase sintering, master alloys design, sintered low-alloy steels.

1. ANTECEDENTES

1.1. Fundamentos del mojado

El conocimiento del fenómeno de la mojabilidad es de gran importancia en las siguientes aplicaciones: producción de materiales compuestos de matriz metálica y cerámica, unión de materiales cerámicos mediante soldadura (*brazing*), unión de metales a cerámicas, sinterización en fase líquida, refinado y fundición de metales.... Desafortunadamente, la investigación experimental de la mojabilidad en los metales fundidos conlleva numerosos problemas. Se requieren equipos de experimentación sofisticados, una alta pureza de los materiales, eliminación de los efectos no deseados del ambiente, así como complejas técnicas de evaluación de los resultados.

La evolución del ángulo de contacto con el tiempo, su interacción con la superficie, los distintos métodos matemáticos de medida y las numerosas variables que influyen en el proceso, son factores adicionales que deben tenerse en cuenta y que complican aún más el estudio de la mojabilidad. Consecuentemente, los datos obtenidos en numerosas investigaciones están ampliamente dispersos, por lo que resulta deseable un enfoque crítico de la información obtenida experimentalmente y el desarrollo de modelos teóricos más fiables para predecir el comportamiento de la mojabilidad ^[1].

Pese a que la mayoría de las investigaciones parecen ir encaminadas hacia técnicas de mejora de la mojabilidad, existen muchos procesos tecnológicos en los que es preferible un peor mojado, como por ejemplo en plantas de fundición para optimizar el proceso de separación de las escorias y el metal líquido.

1.1.1. Tensión y energía superficial. Principios

Antes de pasar a definir el ángulo de contacto, conviene tener claro el concepto de tensión superficial, pues ambos están íntimamente relacionados. La tensión superficial de un líquido está asociada a la cantidad de energía necesaria para aumentar su superficie por unidad de área ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$) o, de forma equivalente, a la fuerza normal que actúa por unidad de longitud ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$). Está causada por los efectos de las fuerzas intermoleculares que existen en la interfase (plano de separación entre dos fases) y dependerá de la naturaleza del líquido, del medio que le rodea y de la temperatura. Líquidos cuyas moléculas tengan fuerzas de atracción intermoleculares fuertes tendrán tensión superficial elevada. Las moléculas del interior de una masa líquida están sometidas a un campo de fuerzas uniforme, que hace que la fuerza resultante sea nula, por lo que se encuentra en equilibrio ^[2]. Esta situación no se produce en las moléculas que forman la interfase, donde el campo de fuerzas deja de ser uniforme. En este caso los átomos no solamente están sujetos a las fuerzas interatómicas de su propia fase, sino también a las fuerzas derivadas de la proximidad de átomos de distinta fase. Debido a estas interacciones, surge una fuerza resultante neta que actúa en los átomos de la interfase. Tiene un valor no nulo y está dirigida hacia el interior del líquido, como puede verse en la Figura 1. El campo de fuerzas generado trata de conseguir el equilibrio característico existente en el interior, minimizando el número de átomos sometidos

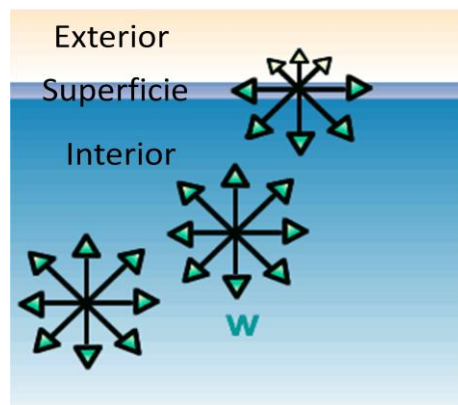


Figura 1. Representación del equilibrio de fuerzas en el interior de una masa líquida de agua ($w=\text{water}$).

a estas fuerzas, lo que provoca que la superficie del líquido se altere disminuyendo su área y su energía superficial ^[1].

Los dos principales parámetros que afectan a la magnitud de la tensión superficial son la temperatura y la composición química de las fases. La variación de la tensión superficial líquido-vapor (γ_{LG}) usualmente sigue una relación lineal según la expresión ^[1]:

$$\gamma_{LG} = \gamma_0 + (d\gamma_{LG}/dT) \cdot (T - T_m) \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

En general, la tensión superficial para metales fundidos disminuye con el incremento de la temperatura, $(d\gamma_{LG}/dT) < 0$, ya que las fuerzas de cohesión disminuyen al aumentar la agitación térmica. La influencia del medio exterior se debe a que las moléculas del medio ejercen acciones atractivas sobre las moléculas situadas en la superficie del líquido, contrarrestando las acciones de las moléculas del interior del líquido.

La medida de la tensión superficial en sólidos policristalinos es compleja comparada con la medida de γ_{LG} y, consecuentemente, los datos experimentales son difícilmente fiables. Se han desarrollado modelos teóricos para predecir γ_{SG} , pero con un éxito limitado. Por otro lado, la tensión γ_{SL} no puede ser medida directamente, sólo puede predecirse con la ayuda de modelos teóricos ^[3]. El uso de la ecuación $W_a = \gamma_{LG} \cdot (1 + \cos\theta)$ para determinar el trabajo de adherencia (conociendo previamente γ_{LG} o midiéndolo simultáneamente con θ), es una de las prácticas más habituales para investigar la mojabilidad de sólidos por metales líquidos.

1.1.2. El ángulo de contacto ^[1]

De forma general, se define el ángulo de contacto como el ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con una superficie sólida. El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación existente entre las fuerzas adhesivas del líquido y del sólido y las fuerzas cohesivas del propio líquido. Cuando una fase líquida y una fase sólida entran en contacto, forman una interfase común. La mojabilidad es la capacidad de los sólidos para formar interfases con los líquidos. La mojabilidad de un determinado sólido por un líquido viene determinada por el ángulo de contacto θ , como se muestra en la Figura 2. En ella se representa esquemáticamente una gota de líquido (L) reposando en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal (S) en una atmósfera de gas (G).

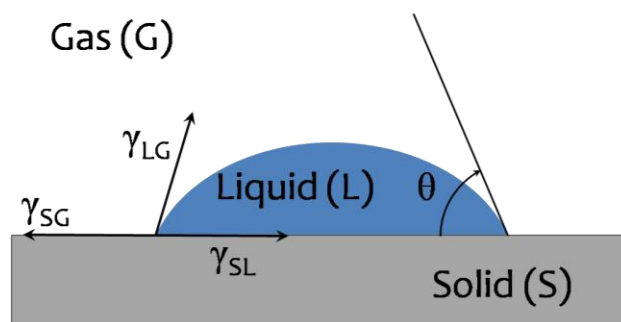


Figura 2. Representación esquemática de una gota sésil de líquido (L) reposando en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal (S) en una atmósfera de gas (G). Ángulo de contacto y tensiones en el punto triple.

El perfil que adopta la gota es el resultado del balance entre las fuerzas de la superficie y de la interfase, que tienden a minimizar la energía superficial libre del sistema. El ángulo de contacto está relacionado con las tres tensiones γ_{SG} , γ_{SL} , γ_{LG} de las interfases sólido/gas, sólido/líquido y líquido/gas, respectivamente, a través de la ecuación de Young:

$$\gamma_{LG} \cdot \cos\theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (\text{Ecuación 1.2})$$

Por convenio, cuando $\theta < 90^\circ$ (equivalente a $\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$) se dice que el líquido moja al sólido o que el sistema moja. El sistema no moja cuando $\theta > 90^\circ$; en este caso, el líquido no moja al sólido. Un caso extremo ocurre cuando θ se aproxima a cero, entonces el líquido se expande sobre el sólido y se dice que el mojado es perfecto. Este fenómeno se produce, por ejemplo, cuando el Ni líquido moja una superficie de Mo_2C a 1500°C ^[4].

Cuando una gota de metal líquido entra en contacto con un sustrato sólido, ocurren varios fenómenos relacionados con la transferencia de masa, como la difusión de átomos de una fase en la otra, adsorción, evaporación, o reacciones químicas que conducen a la formación de nuevas fases. Estos fenómenos se producen hasta que se alcanza el equilibrio ^[5]. El grado hasta el cual se desarrollan estas reacciones depende de la naturaleza de las sustancias que participan en el mojado, así como de factores cinéticos. Si θ es aparentemente independiente del tiempo o alcanza rápidamente un valor constante, se concluye que en el sistema investigado se produce un mojado no reactivo. Otra característica del mojado no reactivo es que depende levemente de los cambios de temperatura.

No obstante, a veces es difícil diferenciar un mojado no reactivo de uno reactivo. Algunas interacciones químicas ocurren incluso en sistemas que son aparentemente no reactivos. La reducción parcial de un óxido sólido mojado por un metal líquido es un caso típico. Basándonos en la reacción del mojado, los ángulos de contacto se pueden clasificar como ángulos de equilibrio o de no-equilibrio. Los ángulos de contacto de no-equilibrio se miden en sistemas reactivos durante un periodo de tiempo en el cual el sistema trata de alcanzar el equilibrio. Los ángulos de contacto obtenidos tras este equilibrio están vinculados a las composiciones finales de las fases, que pueden ser muy diferentes a las iniciales del primer contacto entre líquido y sólido al comienzo del experimento.

Debe considerarse que los valores medidos para los ángulos de contacto de equilibrio y de no-equilibrio pueden diferir en gran medida. La práctica experimental habitual consiste en observar la variación del ángulo de contacto en el tiempo y determinar el periodo necesario para que el ángulo tome un valor constante. Por consiguiente, los ángulos de contacto se miden una vez que ha transcurrido dicho periodo de tiempo. Así, los datos de la literatura consisten principalmente en ángulos de contacto de equilibrio. Algunos autores documentan ángulos de contacto medidos horas después de la formación de la gota de líquido porque en algunos casos, incluso después de tanto tiempo, el equilibrio no se ha alcanzado. Estos ángulos, aunque representan de una forma más realista a los ángulos de equilibrio, pueden ser irrelevantes en la mayoría de las aplicaciones prácticas de los datos de mojabilidad. Por lo general, suele ser de mayor utilidad conocer el comportamiento del sistema nada más formarse la fase líquida y no pasado un tiempo que puede llegar a ser, en algunos casos, de varias horas.

La dispersión de los datos de mojabilidad es parcialmente debida a una forma distinta de entender el concepto del ángulo de contacto de equilibrio. Idealmente, los investigadores deben decidir en qué periodo de tiempo se debe medir el ángulo de contacto y determinar la composición final del metal y de la superficie sólida, con el fin de registrar el grado de reacción química. Algunos autores han investigado la dinámica del mojado midiendo de forma continua el ángulo de contacto durante todo el experimento. El conocimiento de la cinética de las reacciones y de los fenómenos de transporte es esencial para las investigaciones acerca del mojado dinámico. En la práctica, se produce frecuentemente un estado de cuasi equilibrio, debido a la formación en la interfase de una fina barrera de difusión que obstaculiza el contacto entre las dos fases, como en el caso de una gota de Al sobre una superficie de Al_2O_3 ^[6]. Generalmente, cuando la temperatura se eleva por encima de un cierto valor, la barrera desaparece y θ disminuye bruscamente ^[5]. Este valor más pequeño del ángulo

de contacto es el que realmente representa la naturaleza del sistema metal/sólido. Si las condiciones experimentales son inestables, la repetida formación y desaparición de las barreras de difusión puede dar lugar oscilaciones en la medida del ángulo de contacto.

1.1.3. Métodos de medida del ángulo de contacto

Sólo la técnica de la gota sésil (SD) ha sido usada ampliamente para medir γ_{LG} y θ de manera simultánea. Este método se basa en una gota sésil de líquido que descansa en equilibrio sobre un sustrato sólido horizontal (Figura 2). Mediante técnicas fotográficas, video, TV o rayos X se obtienen imágenes de la gota y se determinan las principales dimensiones de su perfil. La gota puede ser producida in situ o a través de un capilar (gota que cae sobre el sustrato). La posterior evaluación matemática de las dimensiones de la gota proporciona θ y, conociendo la densidad del líquido, γ_{LG} . El método de la gota sésil es tan empleado en la medida de las tensiones superficiales y de los ángulos de contacto en metales líquidos debido a la relativa simplicidad, comparada con otros métodos, del equipo experimental y a la facilidad del tratamiento matemático para el cálculo de γ_{LG} . Otra ventaja importante de este método es que puede ser usado en un amplio rango de temperaturas, permitiendo observar la variación de θ durante largos periodos de tiempo.

Aún así, este método presenta dificultades y desventajas, posibles causas que justifican la dispersión de los datos referentes al ángulo de contacto. Uno de los principales requisitos para una correcta medida es que deben emplearse materiales de alta pureza tanto para el sustrato sólido como para la gota de líquido. Como ya se ha comentado, la presencia de solutos activos en la superficie, incluso en muy baja cantidad, puede modificar considerablemente la tensión superficial del metal líquido. Por tanto, el control de la pureza de la atmósfera de gas es crucial al realizar medidas de este tipo, pues existe peligro de contaminar el metal con elementos activos procedentes del gas o por pérdidas de aire en el equipo. Los metales que tienen una alta afinidad por el oxígeno (Al, Fe, Ni) son mucho más sensibles a la contaminación y, por tanto, los ángulos de contacto para estos metales son poco fiables, a menos que la pureza de la atmósfera sea controlada exhaustivamente.

Una de las formas de reducir la contaminación del oxígeno pasa por realizar los experimentos en una atmósfera reductora. Es de esperar que los ángulos de contacto medidos bajo una atmósfera de este tipo sean mayores que aquellos medidos en una atmósfera de gas inerte, no obstante, según los datos de la literatura, esta suposición no se cumple en todos los casos. Otra manera de prevenir la contaminación del metal por la fase gaseosa, consiste en realizar los ensayos en ultra alto vacío. Sin embargo, la desventaja de trabajar en vacío, aparte de la posible existencia de fugas, es la elevada duración del experimento. Otra desventaja al ensayar materiales con alta presión de vapor, es que la evaporación continua desde la gota provoca variaciones en θ . Esta variación está causada por la continua disminución del volumen de la gota, que modifica el equilibrio de las fuerzas superficiales y de la interfase ^[1].

Como ya se ha comentado, el ángulo de contacto varía en función del tiempo y del estado de equilibrio. Según estas premisas podemos diferenciar varias posibilidades a la hora de medir el ángulo de contacto:

- El ángulo de contacto puede medirse en **gotas estáticas**. La gota se produce antes de la medida y tiene un valor constante durante la misma.
- El ángulo de contacto puede medirse en **gotas dinámicas**. El ángulo de contacto se mide mientras la gota se expande o se retrae como resultado de las tensiones para alcanzar el equilibrio; la superficie límite se renueva constantemente durante la medida. Los ángulos de contacto medidos en gotas crecientes se denominan “ángulos

de avance” (*advancing angles*), mientras que los medidos en gotas que menguan se denominan “ángulos de retroceso” (*retreating angles*).

1.1.3.1 Ángulo de contacto estático

Una gota de líquido que se coloca sobre una superficie sólida no absorbente, alcanzará la condición de “equilibrio” tras un determinado tiempo que, como ya se ha comentado, variará en función de las reacciones que se produzcan entre sus fases. La lectura del ángulo de contacto determinada en esta condición es el ángulo de contacto “estático”. Para líquidos de altas viscosidades, por ejemplo la glicerina, es necesario esperar a su expansión total para llegar a una condición estática ^[7].

Sin embargo, otros autores definen el ángulo de contacto estático como aquel en el cual la gota no se altera durante la realización de la medida ^[8]. Esto no significa que el ángulo de contacto siempre permanezca igual; por el contrario, las interacciones en la superficie exterior hacen que el ángulo varíe considerablemente con el tiempo, pudiendo crecer o decrecer en función del tipo de efecto (Figura 3).

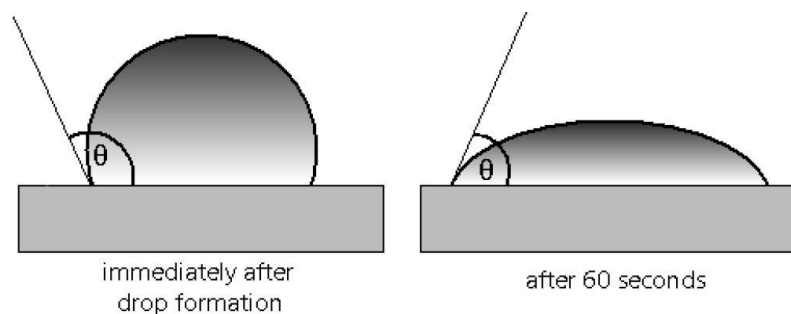


Figura 3. Alteración del ángulo de contacto estático en función del tiempo: inmediatamente tras la formación de la gota y transcurridos 60 segundos.

Algunas de estas interacciones pueden ser:

- Evaporación del líquido.
- Migración de surfactantes desde la superficie del sólido a la del líquido.
- Migración de sustancias disueltas en la gota a la superficie (o en dirección contraria).
- Reacciones químicas entre el sólido y el líquido.
- Disolución o hinchamiento del sólido por parte del líquido.

Cuando se quiere estudiar la variación del ángulo de contacto en función del tiempo, puede ser conveniente medir el ángulo de contacto estático. De cualquier modo, las variaciones con el tiempo suelen interferir con la medida. Existe además una fuente de error: dado que el ángulo de contacto estático se mide siempre en la misma zona de la muestra, cualquier tipo de irregularidad local (suciedad, superficie heterogénea...) tendrá un efecto negativo en la precisión de la medida. Este error puede ser promediado mediante la medida del ángulo de contacto dinámico.

1.1.3.2 Ángulo de contacto dinámico

En materiales absorbentes o porosos, cuando el líquido penetra en el sustrato, el ángulo de contacto cambiará continuamente como una función del tiempo. En ciertas

aplicaciones el tiempo de esta fase es crítica en el proceso global. Para medir este ángulo de contacto dinámico, así como el rango o grado de absorción y de expansión, es necesario captar una secuencia de imágenes durante la interacción ^[7].

Los ángulos de contacto dinámicos describen las interacciones en el límite entre líquido y sólido durante el aumento (ángulo de avance) o disminución (ángulo de retroceso) del volumen de la gota en los procesos de mojado.

La frontera no se forma instantáneamente, requiere cierto tiempo antes de que se establezca un equilibrio dinámico. Los ángulos de avance o retroceso no deben medirse cuando existe una tasa de flujo muy elevada en la gota, pues éstos serían medidos sobre una frontera no formada completamente. Esta tasa tampoco debe ser excesivamente baja, pues los efectos del tiempo mencionados anteriormente jugarían un papel importante. En la práctica se recomiendan tasas de flujo entorno 5 y 15 $\mu\text{l}/\text{min}$; valores más elevados sólo deben usarse en la simulación de procesos dinámicos, mientras que para líquidos de elevada viscosidad la tasa se aproximará más al límite inferior ^[8,9,10].

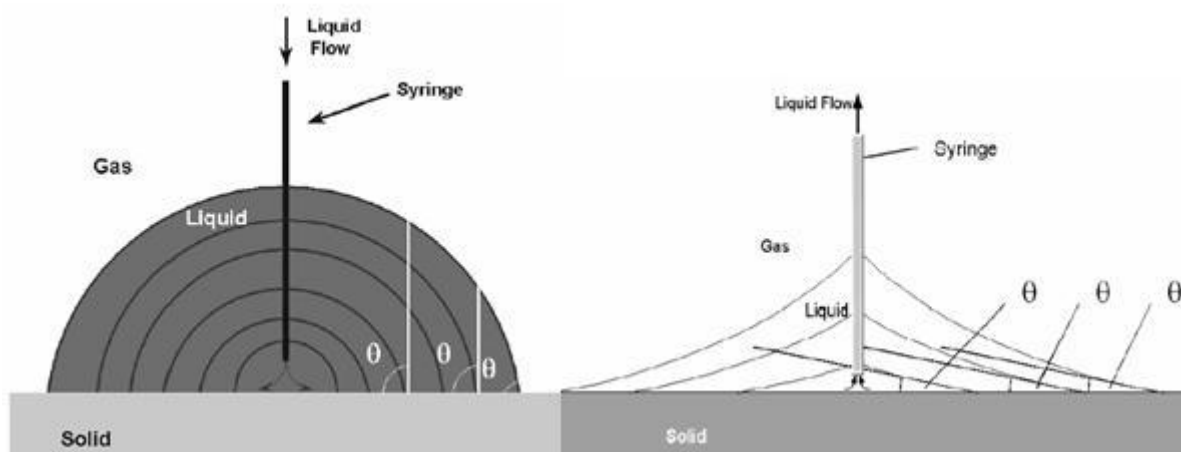


Figura 4. Medida de los ángulos de avance (izquierda) y retroceso (derecha). En este caso, la aguja que suministra el flujo de líquido permanece en la gota durante las medidas del ángulo de contacto.

Se ha observado que la diferencia entre las medidas de los ángulos de contacto de avance y de retroceso es importante, siendo menores en general los ángulos de retroceso. Este fenómeno ha sido designado como “histéresis del ángulo de contacto”. Probablemente es debido a la rugosidad del sustrato, o al hecho de que el frente de retroceso del metal líquido moja un área de la superficie que ya ha sido mojada y, que por tanto, se ha transformado en un área energéticamente más favorable ^[1].

1.1.4. Parámetros de influencia

Existe un gran número de parámetros que afectan al ángulo de contacto. Muchos de ellos están motivados por la propia naturaleza del ángulo de contacto y otros son debidos a las características propias del sistema en estudio.

El ángulo de contacto es dependiente de la **temperatura** puesto que la tensión superficial y la interfásica también dependen de la temperatura. En general, θ disminuye ligeramente al aumentar la temperatura ^[11]. Esto es por lo que la temperatura debe estar controlada y debe mantenerse constante durante los ensayos de mojado. También es importante que el campo de temperaturas alrededor de la gota sésil sea lo más homogéneo posible. La mayoría de las medidas del ángulo de contacto se realizan en, o cerca, del punto de fusión del metal puro.

La **rugosidad del sustrato** también afecta a la mojabilidad. La medida del ángulo de contacto aparente (Φ) depende de la rugosidad. A su vez, éste Φ está relacionado con el ángulo de contacto intrínseco, según la siguiente ecuación:

$$\cos\phi = \frac{A_r}{A_a} \cdot \cos\theta \quad (\text{Ecuación 1.3})$$

Donde A_r es el área real del sustrato sólido en m^2 y A_a es el área aparente del sustrato sólido, basado en la suposición de una superficie plana ideal (m^2).

Esta ecuación explica las observaciones experimentales según las cuales el ángulo de contacto en sistemas con muy baja mojabilidad aumenta con el incremento en la rugosidad del sustrato (por ejemplo el sistema Sn/SiO_2 ^[12]). Por el contrario, en sistemas con un buen mojado, el incremento de la rugosidad del sustrato conduce a menores ángulos de contacto. Se ha observado también que mayores temperaturas reducen la influencia de la rugosidad y que este efecto varía dependiendo de la naturaleza del líquido.

El estudio de la variación de la mojabilidad con la rugosidad requiere de una evaluación cuantitativa del grado de rugosidad. Esto se consigue normalmente mediante la definición de parámetros estadísticos, como R_a (amplitud promedio de las texturas de la superficie ^[12]). También se ha propuesto un tratamiento más complicado de la rugosidad, basado en el grado de penetración del líquido en los microporos existentes en la superficie del sustrato ^[13]. Con el fin de eliminar el efecto de la rugosidad en las medidas de la gota sésil, los sustratos sólidos son pulidos antes del experimento de mojado para conseguir una superficie lo más lisa posible. Pulir justo antes de los experimentos de la gota sésil es también útil para eliminar cualquier capa de óxido que se pueda haber formado sobre la superficie del sólido. Sin embargo, la textura de la superficie es pulida en diferente medida en cada estudio individual de mojado. Esto puede considerarse una posible causa adicional de la dispersión de los datos.

Íntimamente relacionada con la rugosidad está la **porosidad del sustrato sólido**. Éste es otro factor que puede afectar al ángulo de contacto entre el metal líquido y el sustrato sólido, debido principalmente a los fenómenos de capilaridad. Una mayor porosidad disminuye θ en sistemas con un buen mojado, por ejemplo en Ni/ZrC ^[14].

La **compatibilidad química** entre gota y sustrato, combinada con el factor **tiempo**, introduce variaciones en la medida del ángulo de contacto. Así, para un sistema gota-sustrato inerte, el ángulo de contacto será aproximadamente el mismo independientemente del tiempo, manteniendo constantes las demás condiciones. Por el contrario, si existe interacción entre la fase líquida y el sólido, éste último puede disolverse progresivamente, según aumenta el tiempo de exposición. Esta evolución del sistema provoca la variación del ángulo de mojado en función del tiempo y del tipo de sistema en estudio.

La **transferencia de energía mecánica** al sistema gota de líquido/sustrato sólido (por ejemplo mediante vibración) causa una disminución irreversible del ángulo de contacto en el tiempo, particularmente a altos niveles de potencia y frecuencia en la fuente. Esto ha sido observado en el sistema $\text{Hg/Al}_2\text{O}_3$ ^[12]. También se ha utilizado la vibración mediante ultrasonidos para aumentar el mojado de fibras de alúmina por Al fundido ^[15]. Incluso las vibraciones del ambiente, como las de baja frecuencia que transmite un edificio o las causadas por una bomba de vacío perteneciente al equipo de experimentación, pueden distorsionar los ensayos de mojabilidad. Igualmente, los **campos electromagnéticos** pueden influir en la medida del ángulo de contacto induciendo el movimiento del metal líquido en la gota. Se ha observado por ejemplo, que un campo electromagnético pulsado puede incrementar la mojabilidad de los sistemas $\text{Al/Al}_2\text{O}_3$ y Al/grafito ^[16]. Esto es por lo que para medidas correctas del ángulo de contacto, se debe eliminar la influencia de campos electromagnéticos o vibraciones mecánicas en la gota del metal líquido.

El tipo de proceso empleado para la **preparación del sustrato sólido** afecta también a la mojabilidad. Los ángulos de contacto del Si fundido sobre Si_3N_4 muestran una variación de 34° a 82° dependiendo de si el sustrato ha sido sinterizado o prensado en caliente ^[17]. Los parámetros del proceso de sinterización para la preparación del sustrato sólido: temperatura, presión, tamaño de grano..., pueden tener también cierto peso en la mojabilidad, probablemente debido a su influencia en la porosidad y en la rugosidad. Un recocido de los sustratos previo al experimento de mojado, mejora su mojabilidad y disminuye el tiempo necesario para lograr el equilibrio ^[6]. Esto puede deberse a un incremento de los cambios estructurales en la capa superficial del sólido ^[6] y a la eliminación de la tensión superficial inducida durante el pulido de los sustratos ^[18].

Según algunos autores, **la masa de la gota** también tiene una cierta influencia en el ángulo de contacto. Para obtener una buena simetría axial de la gota y una mayor precisión en sus dimensiones, es preferible que la gota sea más grande. Generalmente se utilizan gotas de metal líquido con un volumen en torno a $3\text{-}5\cdot 10^{-7}\text{ m}^3$ ^[19]. La influencia del peso de la gota de metal en el ángulo de contacto ha sido observada para el sistema $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[13]. Para este sistema en concreto, gotas más pequeñas produjeron menores ángulos de contacto y gotas más grandes dieron un valor constante más elevado. Debe mencionarse que la validez de la ecuación de Young ha sido desafiada por muchos autores que sostienen que la ecuación no representa el equilibrio de γ_{LG} , γ_{SG} y γ_{SL} . Posiblemente, la masa de la gota influye en el ángulo de contacto intrínseco a través de la influencia de la gravedad, distorsionando la ecuación de Young. Este hecho conduce nuevamente a un incremento de la dispersión de los datos.

1.2. Sinterización

De forma general podemos definir la sinterización como el “proceso de transporte de masa térmicamente activado que conduce al reforzamiento entre las partículas y/o al cambio de porosidad y su geometría, acompañada de una reducción de la energía libre. En el proceso puede tener lugar una fase líquida” ^[20].

La sinterización de materiales metálicos y los fenómenos relacionados se agrupan colectivamente bajo el título de *metalurgia de polvos* o *pulvimetalurgia*. Actualmente, la metalurgia de polvos es de los procesos de fabricación más versátiles y se emplea tanto para elementos simples, por ejemplo en la construcción de ladrillos, como para componentes de altas prestaciones, como aleaciones de titanio aeroespacial. El éxito de esta tecnología se deriva principalmente de sus ventajas económicas (principalmente ahorro de material y de energía) y de su capacidad para fabricar materiales de difícil procesado, con una homogeneidad y precisión dimensional superior a otras técnicas, así como de sus buenas prestaciones finales ^[21].

En la Figura 5 se muestra esquemáticamente las distintas fases del proceso pulvimetalúrgico: desde la obtención y selección de los polvos (elementales o prealeados junto con aditivos, lubricantes, grafito...), su mezcla y posterior compactación (en frío o en caliente), hasta la sinterización que aquí nos ocupa y la aplicación de tratamientos secundarios y/o de acabado (calibrado, mecanizado, tratamientos térmicos y químicos...).

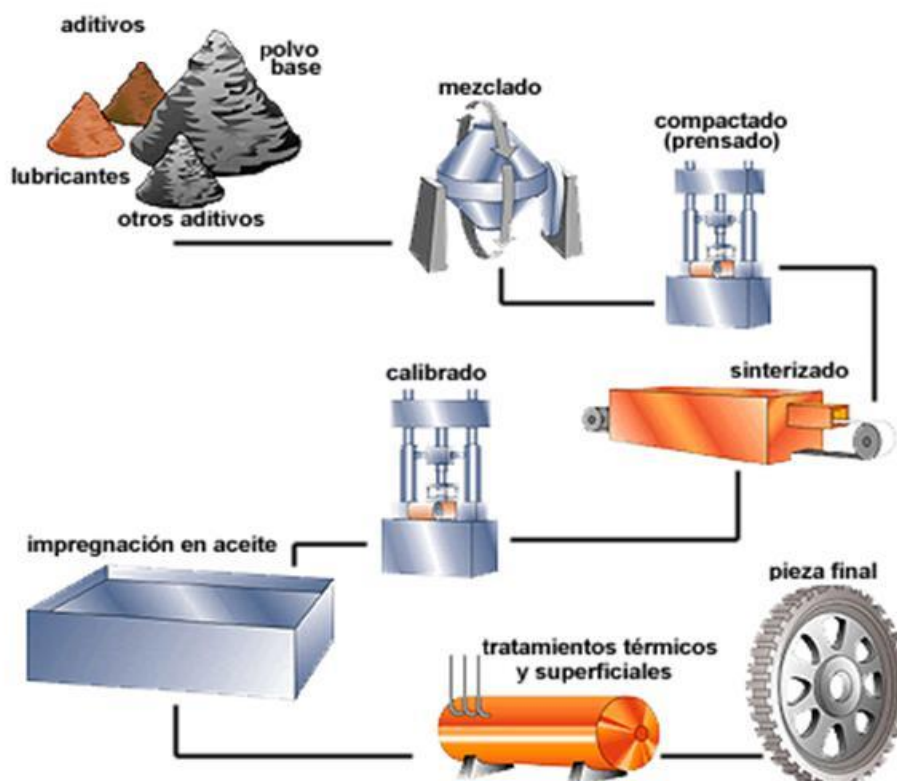


Figura 5. Proceso esquemático de la fabricación de piezas a partir de polvos base. Proceso pulvimetalúrgico (www.stadler.es).

1.2.1 Fundamentos y objetivos de la sinterización

La sinterización es uno de los pasos fundamentales dentro del proceso de fabricación de componentes a partir de polvos. Puede considerarse como la etapa más importante y complicada, y como resultado de la misma, el material adquiere las propiedades físicas y mecánicas requeridas. Durante la sinterización, los contactos meramente físicos y mecánicos entre las partículas cercanas se convierten en uniones químicas resistentes, modificando la geometría de las partículas y los huecos entre las mismas, denominados poros. Estos procesos tienen lugar generalmente en estado sólido (aunque en ocasiones un componente minoritario puede fundir, dando lugar a la sinterización en fase líquida) y están controlados por mecanismos de transporte de masa a nivel atómico térmicamente activados ^[22,23]. La sinterización transforma un sistema disperso (polvos, compactados o no) caracterizado por una alta energía libre, en un estado estable con menor energía y menor porosidad.

La temperatura de sinterización de sistemas de un único componente suele ser $2/3$ ó $4/5$ de su temperatura de fusión. En el caso de mezclas de varios componentes, se suele sinterizar cerca o ligeramente por encima de la temperatura de fusión del componente que más baja tenga dicha temperatura. Si la sinterización es en fase líquida, se deberá controlar esta fase para que no distorsione la forma y geometría de la pieza.

El objetivo principal de la sinterización es, por tanto, dotar a la pieza de las propiedades físicas y mecánicas necesarias, mediante la unión química de las partículas con el fin de formar un único cuerpo. Otros objetivos secundarios de esta etapa son la formación de aleaciones (en el caso de que existan varios componentes), la eliminación del lubricante añadido durante la etapa de compactación o la eliminación de la capa de óxido superficial que envuelve a las partículas ^[24].

Aunque la sinterización ha sido ampliamente estudiada tanto de forma experimental como teórica, no existe una teoría de la sinterización “universal”. Esto es debido a que en el proceso influyen múltiples variables, como la temperatura, el tiempo, la atmósfera de sinterización, el tamaño de partícula o la porosidad del compacto en verde, que son complicados de evaluar simultáneamente y que incluso varían durante el proceso.

1.2.2 Etapas de la sinterización ^[24]

Algunos de los procesos más importantes que ocurren durante la sinterización son ^[25]:

- Formación de contactos entre las partículas.
- Crecimiento de cuellos.
- Redondeamiento de los poros.
- Cierre de los canales de porosidad.
- Densificación y contracción de los poros.
- Engrosamiento de poros.

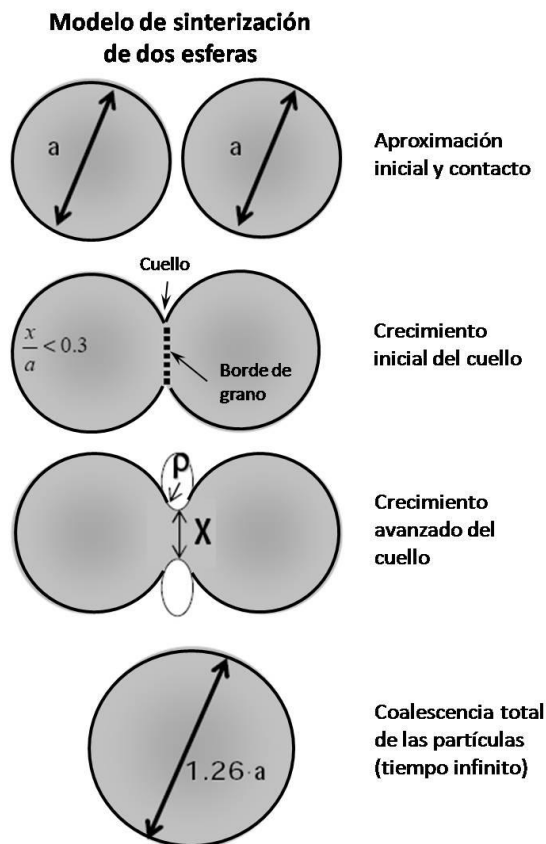
Estos procesos se agrupan generalmente en tres etapas principales ^[26]:

- A. Formación y crecimiento de cuellos.
- B. Contracción de los poros y densificación.
- C. Crecimiento de grano y cierre de porosidad aislada.

A. Formación y crecimiento de cuellos

En esta etapa inicial, los contactos físicos existentes, consecuencia de la compactación o de la libre disposición de las partículas, aumentan de tamaño lentamente dando lugar a la

formación de cuellos. El crecimiento de los cuellos se produce mediante mecanismos de transporte de masa como respuesta a las fuerzas motrices de sinterización. Todo este proceso está influido por las propiedades físicas y morfológicas de las partículas; dichas propiedades dependerán, a su vez, del método de producción del polvo.



Para explicar el proceso de crecimiento de cuellos y los distintos mecanismos de transporte de masa, se suele utilizar el modelo de sinterización de dos esferas ^[26,27], cuyo esquema simplificado puede verse en la Figura 6. Según este modelo, las partículas tienden a reducir su energía superficial, lo que conduce finalmente a la formación de una única esfera de diámetro $a_F = \sqrt[3]{2} \cdot a = 1,26 \cdot a$.

Figura 6. Modelo de dos esferas con el desarrollo de la unión entre partículas durante la sinterización. El crecimiento del cuello crea un nuevo borde de grano entre las partículas, y si el tiempo es el suficiente, las dos partículas pueden coalescer en una única partícula mayor ^[9].

En los primeros momentos, el tamaño de los cuellos es lo suficientemente pequeño como para que crezcan de forma independiente unos de otros. A medida que los cuellos van creciendo, las partículas se van acercando y aparecen nuevos contactos donde comenzarán a formarse nuevos cuellos.

Puede considerarse que esta primera etapa de la sinterización finaliza cuando el tamaño del cuello es tal que el ratio X/a (ver punto 1.2.5) alcanza un valor de 0,3; momento en el que empieza la etapa de densificación.

B. Contracción de los poros y densificación

La contracción de los poros y la consecuente disminución de las dimensiones de la pieza son el resultado del esfuerzo del sistema por reducir su energía superficial. El efecto de algunos factores en la densificación puede resumirse en ^[23]:

- La mayor velocidad de contracción se produce durante el calentamiento y tras alcanzar la temperatura final de sinterización.
- La velocidad y el alcance de la contracción aumentan al aumentar la temperatura de sinterización.
- El aumento en el tiempo de sinterización tiene un efecto despreciable en la contracción total de la pieza.
- La contracción disminuye al aumentar la presión de compactación.

- Compactos fabricados a partir de polvos recocidos contraen menos que los fabricados a partir de polvos no recocidos.
- La sinterización en atmósfera reductora aumenta la contracción final de la pieza.
- La velocidad de densificación aumenta al disminuir el tamaño de partícula inicial y al aumentar la superficie específica de los polvos.
- La contracción es mayor en piezas fabricadas a partir de polvos metálicos de estructura BCC que en las fabricadas a partir de polvos con estructura FCC ^[25].

Conseguir un gran aumento de la densidad durante la sinterización no siempre es positivo, ya que en piezas de geometría complicada puede dar lugar a agrietamientos debido a la heterogeneidad de la contracción. Al compactar los polvos antes de la sinterización, se reduce la porosidad y aumenta la densidad de las dislocaciones. Esta disminución de la porosidad provoca también una menor contracción durante la sinterización. Por otro lado, el aumento de la densidad de dislocaciones favorece el transporte de masa y se consigue una mayor velocidad inicial de sinterización. De este modo, el aumento de la presión de compactación contribuye a un mayor control dimensional, a una menor contracción y a un aumento en las propiedades mecánicas finales.

Durante la sinterización, la mayor parte de los compactos fabricados a partir de polvos metálicos suelen contraerse en lugar de expandirse. Aún así, la expansión durante la sinterización es común en piezas de metales blandos como el cobre. Esta expansión es debida a gases encerrados en los poros, bien porque han quedado atrapados durante la etapa de compactación, bien porque se han formado a partir de reacciones químicas (por ejemplo la formación de vapor de agua por la reacción de óxidos superficiales de las partículas con el hidrógeno difundido de la atmósfera de sinterización).

C. Crecimiento de grano y cierre de porosidad aislada

Tras la segunda etapa, el material contiene poros de distintas formas y tamaños, una red de bordes de grano en el interior de las partículas y nuevos bordes de grano formados en los cuellos de sinterización. En la tercera y última etapa, se producen cambios estructurales que no provocan una mayor densificación pero que confieren la estructura final del material sinterizado. Estos cambios incluyen procesos como la esferoidización, el cierre final de la porosidad y el crecimiento de grano (Figura 7) ^[28].

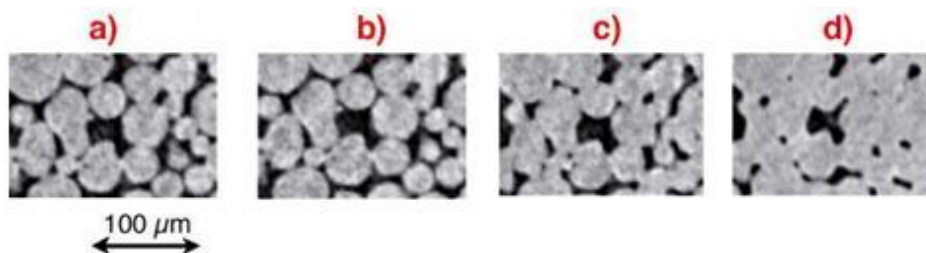


Figura 7. Imágenes de partículas de Cu durante el proceso de sinterización ^[28]:

- Antes de sinterizar: contactos previos entre las partículas.
- Etapla inicial: poros abiertos e irregulares, formación de los primeros cuellos.
- Etapla de densificación y comienzo del crecimiento de grano.
- Etapla final: cierre y redondeamiento de la porosidad.

En esta última etapa los poros se redondean y su tasa de movimiento aumenta. Estos cambios tienen lugar cerca de los bordes de grano, reduciendo así el número de vacantes que se acumulan en ellos y que migran hacia el interior de las partículas. Debido a esto las

distancias de difusión se van haciendo mayores y el cambio en los poros a expensas de las vacantes de borde de grano decrece. Al mismo tiempo los poros situados en posiciones menos favorables pueden desaparecer por difusión o coalescencia.

1.2.3 Factores que afectan a la sinterización

En el proceso de sinterización intervienen numerosos factores ^[24]. Las características de los polvos y del compacto son factores importantes en la sinterización, pero las variables fundamentales, propias del proceso, y que gobiernan la sinterización son cuatro: temperatura, velocidad de calentamiento, tiempo y atmósfera. Se puede, por tanto, hacer una división de los factores en dos grupos principales: Factores **Microestructurales** y Factores **Tecnológicos**. En la Tabla 1 se recogen algunos de estos factores junto con los posibles efectos de su variación.

Tabla 1. Variaciones en los factores de sinterización y posibles efectos de los mismos en el proceso ^[29].

Variación del factor de sinterización	Posibles efectos
Disminución del tamaño de partícula	Mayor velocidad de sinterización Mayor coste Mayor nivel de impurezas (ej. Óxidos superficiales) Aumento del riesgo para la salud
Aumento del tiempo de sinterización	Mayor coste Menor productividad Crecimiento de grano
Aumento de la temperatura de sinterización	Mayor densidad Mayor velocidad de sinterización Crecimiento de grano Mayor coste Posibles limitaciones tecnológicas Engrosamiento de porosidad
Aumento de la densidad en verde	Menor contracción Menor velocidad de sinterización
Aumento de la cantidad de elementos aleantes	Mayor resistencia Posibles problemas de homogeneización
Uso de activadores de la sinterización	Menor temperatura de sinterización Rápida densificación Densidad final alta Crecimiento de grano Distorsión de la pieza al contraer

➤ **Factores Microestructurales:**

A. Tamaño de partícula

El proceso de sinterización se ve activado al disminuir el tamaño de partícula ya que, a igualdad de otros factores, una disminución del tamaño implica un aumento del área superficial, una mayor concentración de defectos, una mayor cantidad de contactos y menores distancias de difusión, lo que favorece el transporte de masa. El sistema tenderá a disminuir la energía superficial favoreciendo la formación de cuellos.

B. Forma y tipología de la partícula

Formas irregulares y un aumento de la rugosidad (macro y microscópica) conducen al aumento del área superficial y del número de contactos, favoreciendo la sinterización.

C. Microestructura de la partícula

Una microestructura con grano fino favorece la sinterización ya que la energía libre en los bordes de grano es mayor que en el interior de los mismos. Además son zonas de acumulación de defectos (vacantes y dislocaciones), por lo que se activan los procesos de difusión.

La presencia de porosidad interna activa la sinterización, tanto por el aumento de superficie como por la acumulación de tensiones alrededor de los poros. Con ello se promueve el crecimiento de cuellos y el redondeamiento y contracción de los poros. Además, la presencia de porosidad fina y homogéneamente dispersa puede anclar los bordes de grano impidiendo su excesivo crecimiento.

Si el material experimenta cambios alotrópicos con la temperatura, en algunos casos es posible activar la sinterización, ya que la difusividad aumenta al disminuir la densidad de empaquetamiento de la estructura cristalina.

D. Composición de la partícula

La presencia de elementos de aleación e impurezas pueden influir en el proceso de sinterización tanto positiva como negativamente. La presencia de fases de elementos aleantes homogéneamente dispersas dentro de la red, favorece la sinterización por inhibición del movimiento de los bordes de grano. Sin embargo, la contaminación superficial (capas de óxido en las partículas metálicas) disminuye la energía superficial y dificulta la difusión, siendo por lo tanto poco deseable.

E. Densidad en verde

Aplicar una alta presión durante el proceso de compactación tiene como consecuencia una alta densidad en verde del compacto y un aumento de los defectos en su estructura, lo que promueve el transporte de masa. Sin embargo, una densidad en verde elevada supone una disminución de la porosidad y por lo tanto de la superficie libre, con lo que la velocidad de densificación será menor. Es por esto por lo que se debe llegar a un compromiso en su valor.

➤ **Factores Tecnológicos:**

A. Temperatura de sinterización

La temperatura es la variable más importante del proceso de sinterización, pues dota a los átomos de la energía necesaria para que se produzca el transporte de masa. Altas temperaturas aceleran la sinterización aumentando la difusión atómica, lo cual permite reducir el tiempo del proceso y posibilita nuevas reacciones entre los aleantes. Sin embargo, un calentamiento excesivo produce un aumento del tamaño de grano y engrosamiento de los poros, con lo que se empeoran las propiedades mecánicas del material. Es por esto por lo que es necesario llevar un control del tiempo y de la composición del material al trabajar a altas temperaturas.

B. Velocidad de calentamiento

Su influencia depende del material a sinterizar. En ciertos materiales un rápido calentamiento mantiene las tensiones inducidas durante la compactación y reduce el crecimiento de grano, activando la sinterización. Sin embargo en otros materiales una excesiva velocidad de calentamiento puede producir hinchamiento, por lo que debe ser baja.

C. Tiempo de sinterización

Esta variable está relacionada con la temperatura, pues en general el tiempo necesario para que se produzca la sinterización disminuye al aumentar la temperatura.

La propiedad del material más afectada por el tiempo es la ductilidad. Mientras que propiedades como la resistencia o la dureza no experimentan grandes cambios tras elevados tiempos de sinterización, la ductilidad sigue creciendo. Esto es debido a que los poros continúan redondeándose, disminuyéndose así el efecto de las fisuras.

D. Atmósfera de sinterización

La atmósfera debe controlar las reacciones químicas entre el compacto y el ambiente que pueden interferir en el proceso de sinterización. Las principales funciones de la atmósfera de sinterización son ^[26]:

- Eliminación completa del lubricante. Su presencia puede causar variaciones en la resistencia de la pieza, depósitos en el horno, residuos y grietas en las piezas....
- Prevención frente a oxidación de las piezas.
- Reducción de las capas de óxido en la superficie y dentro de las partículas de polvo.

Otras reacciones a controlar de especial importancia en materiales férreos son la carburación y descarburación en aceros. Los compactos en verde son porosos y los gases de la atmósfera reaccionan no sólo con la superficie externa de la pieza, sino también con la superficie interna de los poros.

Las atmósferas de sinterización pueden clasificarse en función de su influencia en el material sinterizado. Para la sinterización de metales pueden enumerarse las siguientes:

1. **Oxidantes:** Aire, CO₂, Vapor de agua.
2. **Reductoras:** CO, H₂, Amoníaco dissociado, Metano.
3. **Carburantes:** CO, Metano, Propano y otros hidrocarburos.
4. **Inertes:** Vacío, He, Ar, N₂.
5. **Nitrurantes:** Amoníaco, mezclas de N₂ y H₂.

Las atmósferas reductoras son las que más se emplean en materiales férreos. El hidrógeno puro tiene un fuerte carácter reductor de óxidos, es muy ligero y un excelente conductor de calor, pero es caro e inflamable. El nitrógeno puro tiene los inconvenientes de no ser reductor y de reaccionar con varios elementos formando nitruros. El empleo de mezclas hidrógeno-nitrógeno evita los problemas del nitrógeno y facilita la manejabilidad respecto al hidrógeno, aunque con un menor poder reductor.

1.2.4 Fuerzas impulsoras de la sinterización

Las fuerzas impulsoras de cualquier proceso de sinterización tratan de disminuir la energía libre superficial del sistema, para conseguir un estado estable. Los compactos poseen un exceso de energía libre superficial debido a que su relación área superficial/volumen es elevada.

La sinterización se produce principalmente por transporte de masa y las fuerzas que intervienen en la misma son:

- *Disminución del área superficial específica en el contacto de las partículas.* Implica, a su vez, una reducción de la energía libre superficial ($\Delta G_s < 0$). Cuanto mayor sea el área superficial en el producto original mayor será la fuerza motriz de la sinterización, pues durante el proceso se tiende a eliminar las superficies curvas de las partículas. Esta fuerza impulsora será tanto mayor cuanto mayor sea el ratio área superficial/volumen, por lo que partículas pequeñas e irregulares activarán en mayor medida el proceso de sinterización.
- *La tensión de vapor sobre las zonas cóncavas es menor que sobre las zonas convexas.* En el interior del compacto coexisten las fases gaseosa y sólida, entre las que se producen fuerzas originadas por la presión. La tensión de vapor en la zona de los cuellos es menor, por lo que se produce un transporte de masa hacia estas zonas, que origina una disminución del número y tamaño de los poros y un considerable aumento de los cuellos entre partículas, lo que contribuye a la sinterización (Figura 8) ^[30].

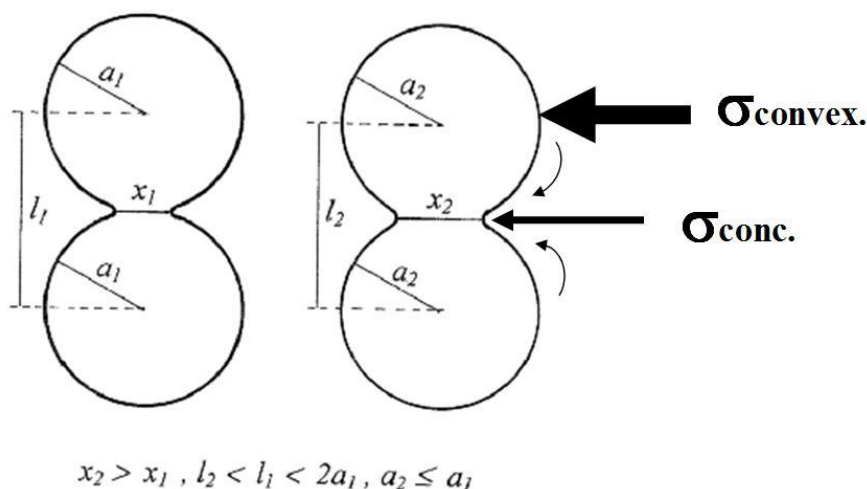


Figura 8. Tensión de vapor en las distintas zonas de la unión entre dos partículas durante el proceso de sinterización ^[30].

- *La concentración de vacantes en las zonas de los cuellos es mayor que en otras zonas.* En los cuellos existen más vacantes (sumidero de átomos) y por lo tanto hay más espacio que podrá ser ocupado por átomos provenientes de otras zonas, favoreciéndose así la difusión ^[20].

1.2.5 Mecanismos de transporte de masa

Los mecanismos de transporte de masa explican cómo se mueven los átomos en respuesta a las fuerzas motrices de la sinterización. Existen dos clases principales de mecanismos de transporte: transporte en superficie y en volumen. A su vez, cada uno de ellos incluye distintos mecanismos de flujo de masa. Los átomos y las vacantes se desplazan por las

superficies de las partículas (**difusión superficial**), a través de los poros (**evaporación-condensación**), a lo largo de los límites de grano (**difusión por límite de grano**) o a través de la red interior (**flujo viscoso** o **difusión en volumen**).

En los mecanismos de transporte superficial, los cuellos crecen sin que se produzca densificación ya que el flujo de masa tiene como origen y destino la superficie de la partícula. La difusión superficial y la evaporación-condensación son los mecanismos más importantes en la sinterización controlada por transporte superficial. La difusión superficial es dominante en la sinterización a baja temperatura de muchos metales, incluido el hierro. La evaporación-condensación no está tan ampliamente extendida, aunque domina la sinterización de materiales de baja estabilidad como el plomo.

Los mecanismos de transporte en volumen incluyen difusión en volumen, difusión a través de borde de grano, flujo plástico y flujo viscoso. La importancia del flujo plástico está normalmente limitada a las primeras etapas de la sinterización en las que la concentración de dislocaciones es elevada. La sinterización por flujo viscoso aparece fundamentalmente en materiales amorfos (vidrios, polímeros), aunque también puede darse en metales con fases líquidas en los bordes de grano. La difusión a través de borde de grano es la responsable de la densificación de la mayoría de los materiales cristalinos. En general, los procesos de transporte en volumen se ven activados con el aumento de la temperatura.

El transporte de masa durante la sinterización se produce por una combinación de todos estos mecanismos individuales, los cuales deben cooperar entre sí para que sea eficiente.

- A. *Flujo viscoso*: En los materiales amorfos la viscosidad disminuye a medida que aumenta la temperatura y el material puede fluir bajo la acción de una tensión aplicada. Así, a altas temperaturas, los polvos densifican como respuesta a las tensiones que aparecen en la superficie de las partículas durante la sinterización. Cuanto menor es la viscosidad, más rápida es la sinterización. Si además se aplica una carga externa, la velocidad de sinterización aumenta proporcionalmente a la tensión aplicada. En estos materiales no existen las complicaciones derivadas de los bordes de grano, y el crecimiento de los cuellos sigue hasta que se eliminan los gradientes de curvatura. Si la densidad inicial del compacto es alta, es posible que los cuellos en crecimiento solapen antes de que se eliminan los gradientes de curvatura, haciendo posible la densificación completa ^[31].

Para bajas densidades en verde, los cuellos pueden estabilizarse antes de la eliminación de los poros. Características como partículas de pequeño tamaño, altas densidades en verde, altas temperaturas y largos tiempos de sinterización suelen conducir a una mayor densificación.

- B. *Evaporación-condensación*: Mecanismo de transporte en fase gaseosa que reposiciona los átomos en la superficie de las partículas sin producir densificación. La presión de vapor del material depende de la curvatura: es mayor en las superficies convexas (superficie de las partículas) que en las cóncavas (cuellos). Como consecuencia el material se evapora en las zonas de la superficie con alta presión de vapor y condensa preferentemente en los cuellos cercanos. El resultado neto es una reducción del área superficial a medida que los cuellos crecen, pero sin que se acerquen los centros de las partículas. Puesto que un aumento de la temperatura eleva la presión de vapor y la velocidad de evaporación, este mecanismo de transporte se ve favorecido a altas temperaturas.

Materiales con altas presiones de vapor o aquellos que forman especies volátiles al reaccionar con la atmósfera de sinterización son candidatos a presentar una

sinterización controlada por el mecanismo de evaporación-condensación. En la mayoría de los metales este mecanismo no es muy significativo debido a sus bajas presiones de vapor. Una forma práctica de detectar este mecanismo es mediante la observación de la pérdida de masa del material durante la sinterización.

C. Difusión superficial: Las superficies de los sólidos cristalinos son irregulares y presentan defectos. La difusión superficial supone el movimiento de átomos por la superficie de las partículas. En el proceso pueden diferenciarse tres pasos: ruptura de los enlaces del átomo en su posición inicial, movimiento aleatorio del átomo a través de la superficie y formación de nuevos enlaces en la posición final.

La velocidad de difusión vendrá dada por la concentración de defectos y por la facilidad de los átomos para moverse por la superficie. La energía de activación asociada a la difusión superficial se determina a partir del paso más lento y depende de la temperatura. Altas temperaturas y superficies muy curvadas aumentan el número de defectos favoreciendo la difusión.

La difusión superficial suele iniciarse a menores temperaturas que otros mecanismos y va perdiendo importancia a medida que avanza la sinterización, pues tanto el área superficial como los defectos van desapareciendo. La difusión implica un movimiento de defectos desde las fuentes (superficie convexa de las partículas) hasta los sumideros (cuellos) y no produce densificación. Para disminuir su efecto basta con aumentar la velocidad de calentamiento y sólo al final de la sinterización su papel vuelve a ser importante (en el redondeamiento y crecimiento de poros hasta la eliminación de los gradientes de curvatura).

D. Difusión en volumen: La difusión en volumen involucra el movimiento de vacantes y de átomos (en sentido contrario a las primeras) a través de las estructuras cristalinas. Los factores que dominan la difusión en volumen son la temperatura, la composición y la curvatura.

Existen tres posibles caminos para la difusión en volumen. En el primero, un átomo de la superficie de la partícula migra hasta la superficie del cuello a través del interior del material. Como el origen y el destino del átomo es la superficie, no se produce densificación.

En el segundo, se produce un flujo de vacantes desde el cuello hasta el borde de grano que hay entre las partículas a través del volumen del material. Este tipo de difusión sí implica densificación, puesto que el origen del átomo se encuentra en el contacto entre partículas y permite el acercamiento de los centros a medida que crece el cuello.

Por último, las vacantes pueden ser generadas o aniquiladas por dislocaciones mediante el movimiento de trepado. Este proceso ocurre durante el calentamiento y es especialmente activo en polvos compactados.

Este tipo de difusión se produce debido a que la concentración de vacantes es mayor en las superficies cóncavas, y tanto mayor cuanto más curvada sea la superficie. La combinación de gradientes de concentración de vacantes con la suficiente temperatura como para permitir la movilidad de las mismas, conduce la sinterización controlada por difusión en volumen. Para explicar la velocidad de sinterización, puede aplicarse la primera *ley de Fick*:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (\text{Ecuación 1.4})$$

En esta ecuación, J es el flujo en términos de átomos por vacantes por unidad de área y tiempo, D es la difusividad y dC/dx es el gradiente de concentración de vacantes. La difusividad depende del número de vacantes y de la movilidad de las mismas; éstas a su vez dependen de la composición y la temperatura.

En el caso de compuestos también se debe tener en cuenta la estequiometría. Pueden aparecer vacantes para compensar un exceso de carga (por ejemplo en el caso de compuestos iónicos), y éstas pueden acelerar el proceso de sinterización.

Al final del proceso, cuando los poros son prácticamente esféricos, también se produce difusión en volumen entre poros de distintos tamaños. Los poros pequeños se convierten en fuentes de vacantes y los grandes en sumideros, y el efecto es un crecimiento de los poros más grandes a costa de los pequeños. Para evitar un exceso de crecimiento de poros, es necesario mantener los lugares en los que aniquilar vacantes, como los límites de grano.

Aunque la difusión en volumen es activa en casi todos los materiales a elevada temperatura, no suele ser el mecanismo dominante, puesto que tanto la difusión superficial como la difusión a través del límite de grano tienen menor energía de activación. Si el material tiene un tamaño de grano pequeño la difusión interfacial (superficie, límite de grano) es predominante.

E. Difusión a través de borde de grano: Este tipo de difusión es importante en la mayoría de los metales y en gran cantidad de compuestos. Los bordes de grano se forman en los contactos de sinterización debido a la desalineación de los cristales. Su impacto en la sinterización depende del tamaño de grano o de la cantidad de bordes de grano por unidad de volumen. A medida que el área superficial se consume y la importancia de la difusión superficial disminuye, se forman nuevos límites de grano y aumenta el papel de la difusión por bordes de grano.

La primera descripción teórica de la difusión a través de borde de grano fue hecha por Coble ^[32]. La masa se transporta a través de los bordes de grano y se deposita en el cuello de sinterización. Los bordes de grano, tanto los internos como los que aparecen en la unión, actúan como lugares de aniquilación de vacantes, mediante procesos de rotación y deslizamiento. Se forma entonces un pequeño cúmulo de masa en el punto en el que el borde de grano cruza con la superficie libre, y se redistribuye por el cuello mediante difusión superficial. La energía de activación necesaria para que se produzca este tipo de difusión es intermedia entre la difusión superficial y la difusión en volumen, por lo que la mayor parte de la densificación se debe a este tipo de difusión.

F. Fluencia plástica: El movimiento de dislocaciones sometidas a tensión ha sido uno de los aspectos que han creado más controversia en la teoría de la sinterización, ya que existen dos teorías que, sustentadas por varios experimentos, parecen ser correctas: trepado de dislocaciones debido a la absorción de vacantes y deslizamiento de dislocaciones debido a que las tensiones de la superficie superan la tensión de plastificación a la temperatura de sinterización.

Las dislocaciones interactúan con las vacantes durante la sinterización para mejorar el transporte de masa: trepan por la absorción de vacantes emitidas por los poros, conduciendo a la aniquilación de las vacantes y al movimiento de la dislocación a un nuevo plano de deslizamiento. Este mecanismo sólo contribuye al inicio de la sinterización, como muestran varios estudios experimentales ^[33]. La tensión de cortadura máxima aparece cerca de la superficie del cuello y disminuye a medida que éste crece. Sólo se produce fluencia plástica cuando las tensiones inducidas por la

compactación y la temperatura se suman a las tensiones que aparecen debido a la curvatura y superan a la tensión de plastificación del material ^[34,35]. Por lo tanto, la contribución del flujo plástico es transitoria y se ve favorecida por un calentamiento rápido (superior a 10°C/min), pequeño tamaño de partículas o sinterización asistida por presión.

Para cada mecanismo de transporte de masa existe una relación que estima la velocidad relativa de crecimiento de los cuellos. La fórmula general para la etapa inicial de la sinterización considera el ratio X/a como función del tiempo de sinterización, t , en condiciones isotérmicas ^[36]:

$$\left(\frac{X}{a}\right)^n = \frac{B \cdot t}{a^m} \quad (\text{Ecuación 1.5})$$

En esta fórmula “ X ” es el diámetro del cuello, “ a ” el diámetro de la partícula, “ t ” el tiempo de sinterización isotérmica y “ B ” es un término que incluye constantes geométricas y del material. Los valores de n , m y B cambian con el tiempo y el grado de sinterización, pero en muchos estudios son considerados constantes, adquiriendo los valores reflejados en la Tabla 2 según el mecanismo de transporte.

Tabla 2. Valores de n , m y B para la ecuación de la primera etapa de la sinterización, $(X/a)^n = Bt/a^m$, en función del mecanismo de transporte.

Mecanismo	n	m	B
Flujo viscoso	2	1	$3\gamma/2\eta$
Flujo plástico	2	1	$9\pi\gamma b D_v/kT$
Evaporación-condensación	3	2	$(3P\gamma/\rho^2)(\pi/2)^{1/2}(M/kT)^{3/2}$
Difusión en volumen	5	3	$80D_v\gamma\Omega/kT$
Difusión por borde de grano	6	4	$20\delta D_b\gamma\Omega/kT$
Difusión superficial	7	4	$56D_s\gamma\Omega^{4/3}/kT$

Símbolos:

γ = energía superficial

η = viscosidad

b = Vector de Burgers

k = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

ρ = densidad teórica

δ = ancho del borde de grano

D_v = difusividad en volumen

D_b = difusividad por borde de grano

D_s = difusividad superficial

P = presión de vapor

M = masa molecular

Ω = volumen atómico

1.3. Sinterización en fase líquida

La sinterización en fase líquida (*Liquid phase sintering, LPS*) es una subclase de los procesos de sinterización en la que se producen unas condiciones bajo las cuales coexisten partículas sólidas junto con una fase líquida minoritaria durante alguna parte del ciclo térmico. La presencia de la fase líquida durante la sinterización otorga a este proceso una ventaja sobre los demás tipos de sinterización, pues proporciona tanto una fuerza de capilaridad como un medio de transporte más efectivo, lo que conduce a una rápida consolidación y sinterizado ^[37,38]. La fuerza de capilaridad debida al mojado del líquido proporciona una compacta y rápida densificación sin la necesidad de una fuerza externa, y dado que el material de partida está en forma de polvo, la fabricación de los componentes es posible sin tener que alcanzar una fusión completa del material. Todas estas características hacen de la LPS un proceso de fabricación muy atractivo para la producción industrial. La LPS se utiliza ampliamente para materiales metálicos y cerámicos de alto rendimiento, y es particularmente útil para materiales de alto punto de fusión en los que la fabricación mediante colada no es posible ^[39].

Desde el año 4000 a.C. se han usado distintas formas de sinterización en fase líquida, mayoritariamente para la fabricación de cerámicas. Durante los años 20, se centraba principalmente en la fabricación de carburos de cemento, cojinetes de bronce y aleaciones magnéticas. Actualmente existen muchas variedades de sinterización en fase líquida aplicables a un amplio rango de materiales de ingeniería. Algunos ejemplos de la aplicación de esta tecnología se encuentran en las bielas de los motores de automóviles, prótesis dentales, metales de corte de alta velocidad, rodamientos para altas temperaturas... ^[40,41].

1.3.1 Fundamentos

Un conjunto de partículas empaquetadas y sometidas a un proceso de calentamiento entorno su temperatura de fusión, se unen unas con otras mediante el proceso de sinterización. Una variante ampliamente aplicada se basa en la formación de un líquido durante el ciclo de sinterización. La sinterización en fase líquida se aplica a aleaciones y materiales compuestos que funden en un rango de temperaturas. Típicamente, los granos del sólido son solubles en el líquido. Esta solubilidad hace que el líquido moje al sólido, proporcionando una fuerza mediante capilaridad que favorece la unión de los granos. A los líquidos se les asocian normalmente valores altos de difusión, obteniéndose una sinterización más rápida o menores temperaturas de sinterización ^[40].

Dentro de la sinterización en fase líquida, podemos distinguir dos procesos. Uno de ellos es la *sinterización en fase líquida transitoria o temporal*, en la que la convivencia entre sólido y líquido tiene lugar en un margen de tiempo determinado una vez que se alcanza la temperatura de sinterización. Este método es normalmente empleado para introducir y homogeneizar pequeñas cantidades de elementos aleados y se da sobre todo en aleaciones de aluminio, cobre, bronce, magnesio, etc. En el otro proceso, la *sinterización en fase líquida permanente*, la coexistencia del líquido con las partículas sólidas se produce durante todo el tiempo en el que la muestra está sometida a la temperatura de sinterización. Este último proceso se emplea principalmente en la sinterización de metales duros, aceros rápidos y gran cantidad de sistemas cerámicos ^[42].

Las características más importantes que debe cumplir un sistema de sinterización en fase líquida son ^[41]:

- La composición de la aleación debe ser tal, que estén presentes ambas fases (sólida y líquida) durante un tiempo suficiente a la temperatura de sinterización.

- La sinterización en fase líquida asegura una buena densificación, por lo que la presión de compactación puede ser relativamente baja. Sin embargo, a este respecto, pueden aparecer problemas de control dimensional.
- La microestructura resultante suele estar formada por las partículas que permanecieron sólidas durante la sinterización rodeadas en su mayor parte por la fase líquida.
- La fase sólida debe tener una solubilidad limitada en la fase líquida.
- La cantidad de fase líquida debe ser lo suficientemente pequeña (inferior al 20%) para evitar la pérdida de forma del compacto en verde y conseguir una densificación apreciable.
- El tamaño de las partículas sólidas debe ser lo suficientemente fino como para facilitar la rápida densificación.

Algunas de las principales ventajas que pueden señalarse de la sinterización en fase líquida son ^[43,44]:

- Posibilidad de emplear polvos elementales, mucho más económicos que los polvos prealeados.
- Uso de temperaturas de sinterización más bajas.
- Rápido proceso de densificación durante la sinterización y elevada eliminación de la porosidad.
- Reducción del tamaño de grano metalográfico de la microestructura obtenida.
- Posibilidad de sinterizar materiales con alto punto de fusión, insolubles o poco solubles.

Por otro lado, algunos posibles inconvenientes de este mismo proceso son ^[41]:

- Posible distorsión en la forma del compacto debido a un exceso de fase líquida. Exige, por tanto, controlar la cantidad de fase líquida.
- Los parámetros que controlan la microestructura durante el proceso también controlan las propiedades finales del material sinterizado.
- Formación de porosidad secundaria.
- La formación de una fase gaseosa como consecuencia de reacciones entre sólido y líquido o por un excesivo calentamiento, puede provocar un aumento de la porosidad.

1.3.2 Etapas de la sinterización en fase líquida

En este punto se proporciona una descripción cualitativa de los efectos de la fase líquida en la microestructura sinterizada. En la sinterización en fase líquida puede producirse una evolución distinta de la microestructura dependiendo de la relación existente entre la solubilidad del líquido y del sólido. En algunos sistemas, antes de aparecer la primera gota de líquido, se produce una densificación considerable debido a la difusión en estado sólido.

La situación más común es que el líquido moje al sólido. En este caso, el líquido formado penetra entre los granos del sólido, disuelve las ligaduras del sinterizado e induce un reordenamiento de los granos. Posteriormente, debido a la solubilidad del sólido en el líquido, se mejoran los ratios de transporte responsables de la densificación. La energía superficial asociada a los poros conduce a su eliminación, mientras que progresivamente se produce un aumento de la rigidez ^[37,40].

Inicialmente, la mezcla de polvos se calienta a una temperatura en la cual se forma un líquido. Con la formación del líquido se produce una rápida densificación inicial debida a la

fuerza de capilaridad ejercida por el líquido sobre las partículas sólidas. Tras la aparición de la fase líquida, el proceso puede dividirse en tres etapas fundamentales mostradas en la Figura 9 y descritas a continuación ^[45]: reapilamiento, disolución/reprecipitación y densificación final (coalescencia). Debe tenerse en cuenta que existen muchas otras variantes posibles a estas etapas, aplicables a casos concretos.

a) **Reapilamiento:** durante esta etapa, el compacto responde a la acción de la capilaridad como un sólido viscoso. Como consecuencia, la tasa de densificación decrece continuamente. La cantidad de densificación debida al reapilamiento depende de la cantidad de líquido formado, del tamaño de partícula y de la solubilidad del sólido en el líquido. Normalmente partículas más finas producen un mejor reapilamiento. La obtención de una densidad completa (porosidad nula) es posible si en el reapilamiento se produce una cantidad de líquido suficiente. No obstante, este proceso puede ser inhibido mediante una alta densidad en verde o formas irregulares de partícula. Los contactos establecidos entre partículas, resultantes de la compactación, forman uniones sólidas durante el calentamiento, impidiendo así el reapilamiento.

b) **Disolución/Reprecipitación:** algunos de los atributos característicos de esta etapa son la difusión y el crecimiento de grano. La solubilidad de un grano en el líquido que lo rodea varía inversamente a su tamaño; es decir, los granos pequeños tienen mayor solubilidad que los granos gruesos. Esta diferencia en la solubilidad establece un gradiente de concentración en el líquido, lo que propicia una mayor presencia y crecimiento de los granos grandes, en menor cantidad pero con un mayor espacio.

El proceso de reapilamiento de los granos conduce a la eliminación de los poros. Tanto la solubilidad del sólido en el líquido como el transporte por difusión son criterios necesarios en esta etapa. La forma de los granos está determinada por las energías interfaciales relativas entre sólido-líquido y sólido-sólido, la cantidad de líquido y cualquier anisotropía en la energía superficial del sólido.

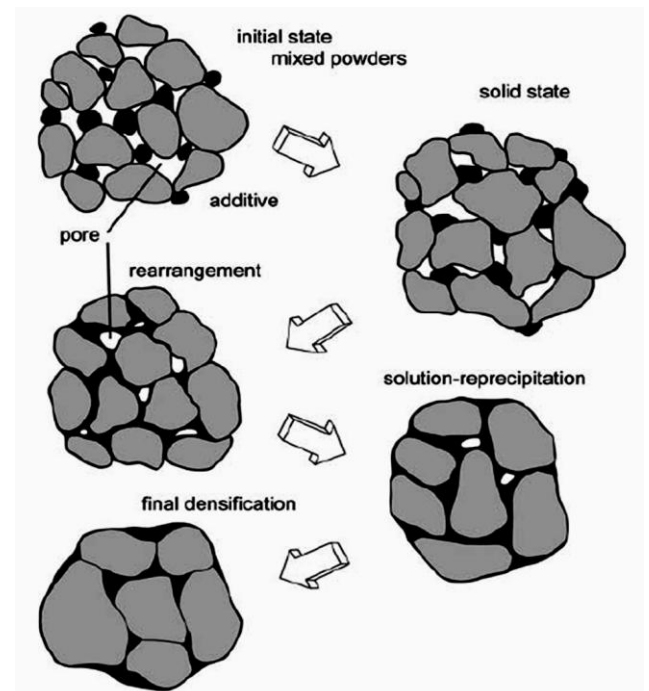


Figura 9. Esquema de los cambios microestructurales entre las partículas. Durante el calentamiento las partículas sinterizan, pero cuando se forma el fundido y se extiende, los granos sólidos se reorganizan. En muchos casos se produce una eliminación de los poros a medida que la difusión en el líquido acelera el cambio en la forma de los granos, lo que facilita la supresión de los poros ^[40].

c) **Densificación final:** en esta etapa, la densificación es más lenta debido a la existencia de una estructura sólida dentro del material que limita la evolución de la fase líquida e impide nuevos reapilamientos, aunque el crecimiento microestructural continúa produciéndose mediante difusión. Los poros residuales pueden crecer si contienen gas atrapado, disminuyendo la presión en su interior, dando como resultado un hinchamiento en el compacto.

Por otro lado, los contactos entre granos permiten que se produzca una sinterización en estado sólido. Los fenómenos de difusión que conducen a un crecimiento de la superficie de contacto entre dichos granos pueden darse mediante disolución/reprecipitación, coalescencia de granos o difusión en estado sólido. En general, las propiedades de la mayoría de los materiales empleados en la sinterización en fase líquida se degradan si la etapa final se prolonga excesivamente, de aquí que en la práctica se prefieran tiempos cortos de sinterización.

1.3.3 Tipos de sinterización en fase líquida

Existen distintos tipos de sinterización con fase líquida que presentan ventajas alternativas provenientes de la mejora en la densificación, en las composiciones y en las microestructuras que se obtienen. Se pueden distinguir los siguientes tipos ^[46]:

➤ **Sinterización con fase líquida transitoria**

La fase líquida solidifica por difusión durante la sinterización de uno de los componentes en otro. Para ello es necesario que exista una total solubilidad de los compuestos presentes. El mayor inconveniente de esta técnica es que es necesario un control exhaustivo de los parámetros de la sinterización (temperatura, tiempo y atmósfera de sinterización, densidad en verde de los compactos...).

La aplicación más conocida de la sinterización fase líquida transitoria es la de los bronce porosos utilizados en la fabricación de cojinetes auto lubricados.

➤ **Infiltración**

Dentro de la infiltración puede hablarse de dos etapas principales. En primer lugar se realiza una presinterización en fase sólida obteniéndose un esqueleto sólido y rígido. En la segunda fase, la porosidad abierta e interconectada presente en la muestra se rellena con un líquido con punto de fusión inferior al componente mayoritario. Esta última fase se realiza mediante una segunda sinterización.

Las principales ventajas de la infiltración son su buen control dimensional y la eficiente eliminación de la porosidad. Entre sus inconvenientes destacan la dificultad del mojado por parte del líquido si existe contaminación superficial, la agresividad del líquido que puede provocar erosión y, por último, la posible aparición de problemas de exudación o fenómenos de porosidad residual en función de la cantidad de líquido presente.

Este método es usado principalmente en sistemas como Mo-Ag, Fe-Cu, Fe-B, TiC-Ni, Co-Cu y W-Ag entre otros.

➤ **Sinterización “supersolidus”**

En la sinterización “supersolidus” se emplean polvos prealeados en lugar de polvos mezclados. La temperatura de sinterización debe encontrarse entre la temperatura de solidus y liquidus correspondiente a la composición existente. A dicha temperatura, el líquido se forma dentro de cada partícula sólida, provocándose la fragmentación y el reordenamiento en cada una de ellas. Se consigue así una mejor distribución y homogenización del líquido junto con un mayor empaquetamiento de las partículas y, por tanto, una mayor densificación.

Este tipo de sinterización se emplea principalmente en aceros de alto contenido en carbono, aceros de herramientas, superaleaciones base Níquel y en aleaciones resistentes al desgaste con base de Cobalto.

➤ **Sinterización reactiva**

En la sinterización reactiva se considera la formación de un compuesto AB a partir de la reacción entre dos tipos de polvo, A y B. Se caracteriza por una gran liberación de calor debida a la reacción exotérmica entre los polvos constituyentes para obtener el compuesto AB. En este proceso es muy importante conseguir un perfecto control de la composición y la temperatura.

Este tipo de sinterización se utiliza en la obtención de compuestos como el carburo de titanio, el nitruro de titanio o el nitruro de aluminio.

➤ **Densificación asistida por presión**

Mediante la aplicación de presión externa durante la sinterización en fase líquida, se produce un movimiento de las partículas que mejora la densificación y la porosidad. De esta forma se eliminan también las regiones heterogéneas e inestables que aparecen en otros métodos. Esta técnica es aplicable para densificar compuestos inestables con pobre mojabilidad.

1.3.4 Variables cinéticas y termodinámicas

Existen numerosas variables que influyen e intervienen de manera directa en el proceso de sinterización en fase líquida. Algunas de las más importantes se citan a continuación ^[47]:

A. Energía Superficial

La energía superficial es el factor más determinante en el comportamiento durante la sinterización en fase líquida. Básicamente, la energía superficial se fundamenta en las fuerzas interatómicas, por lo que parámetros como el calor de vaporización, la dureza, el módulo elástico y la temperatura de fusión, son indicadores aproximados y representativos de la energía superficial.

Para que un líquido moje adecuadamente a un sólido, la energía libre total debe reducirse. Los requisitos mínimos que se deben cumplir para obtener una sinterización en fase líquida satisfactoria son:

- i) Un líquido de baja temperatura.
- ii) Solubilidad del sólido en el líquido.
- iii) Mojado por parte del líquido de los granos del sólido.

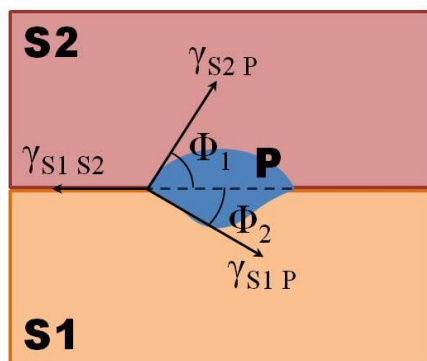
Estas condiciones dan como resultado una reducción de la energía superficial cuando el líquido se extiende.

Durante la zona de alta temperatura del ciclo de sinterización, la microestructura consiste en granos sólidos en una matriz de líquido. La densificación se acentúa cuando el líquido proporciona tanto una fuerza de capilaridad como un medio de transporte para la unión de los granos. Un parámetro importante en la sinterización en fase líquida es el ángulo diedro. Éste se forma en el punto en el que un borde de grano interseca con el líquido y se relaciona con el balance de energías superficiales según la ecuación:

$$2\gamma_{SP} \cdot \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) = \gamma_{SS} \quad (\text{Ecuación 1.6})$$

donde γ_{SP} y γ_{SS} son las energías interfaciales sólido-líquido y sólido-sólido, respectivamente ^[48].

Un sistema con un ángulo diedro bajo, tiene una energía interfacial sólido-líquido baja y favorece la penetración del líquido a lo largo de los contactos sólido-sólido. En un sistema con granos pequeños, el ángulo diedro medido será menor que en un sistema con granos grandes y el ángulo diedro medido aumentará con el crecimiento de grano. En un sistema con una alta energía superficial sólido-líquido, es posible un ángulo diedro bajo cuando el tamaño de los granos es pequeño ^[48].



$S1 = \text{Sólido 1}$
 $S2 = \text{Sólido 2}$
 $P = \text{Inclusión (líquido, sólido o vapor)}$

$\Phi = \text{ángulo diedro} = \Phi_1 + \Phi_2$

$\text{Equilibrio completo} \Rightarrow \gamma_{S1P} \cos \Phi_2 + \gamma_{S2P} \cos \Phi_1 = \gamma_{S1S2}$

Si $S1=S2 \Rightarrow 2\gamma_{SP} \cos \Phi/2 = \gamma_{BG}$, siendo $\gamma_{BG} = \gamma_{S1S2}$

Figura 10. Representación esquemática del ángulo diedro.

B. Mojabilidad

Una preocupación habitual en la sinterización en fase líquida es la consecución de un buen mojado entre las distintas fases que componen el sistema. Una buena mojabilidad depende de una baja energía superficial sólido-líquido en comparación con las de sólido-vapor y líquido-vapor. Típicamente, la mojabilidad mejora cuando existe reacción química en la intercara entre sólido y líquido ^[49]. Debido a esta reacción (Figura 11), los metales reactivos mojan a la mayoría de los óxidos metálicos, mientras que los metales nobles no lo hacen. Así es que la mojabilidad de los metales líquidos en óxidos aumenta al aumentar la afinidad del metal líquido por el oxígeno. Del mismo modo, la mojabilidad se reducirá al aumentar la estabilidad del óxido. Esto sugiere una relación inversamente proporcional entre el ángulo de contacto y la energía libre de formación del óxido ^[50].

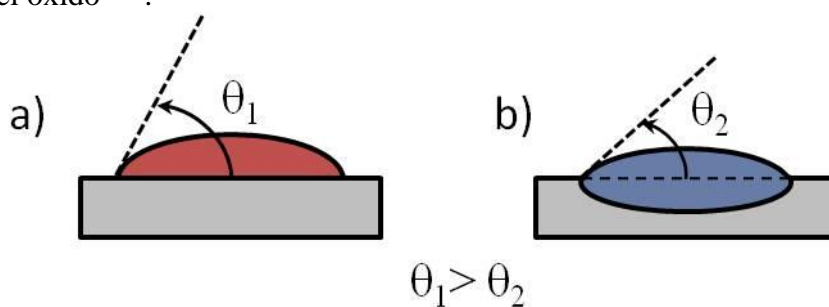


Figura 11. Influencia en el ángulo de contacto de la compatibilidad química entre la fase líquida y el sólido. a) Sistema inerte, b) Sistema con interacción entre el líquido y el sólido.

Cuando se forma un líquido durante la sinterización, la microestructura constará de al menos tres fases: sólido, líquido y vapor (gas). Estas tres fases darán lugar a tres intercara: sólido-vapor (SG), sólido-líquido (SL) y líquido-vapor (SG). La mojabilidad describe el equilibrio entre las tres fases y viene determinada por el ángulo de contacto, definido como el ángulo comprendido entre la fase sólida y la fase líquida ^[51].

En la Figura 12 se representan dos situaciones posibles: en el caso a) la mojabilidad es buena comparada con el caso b), siendo $\theta_a < \theta_b$.

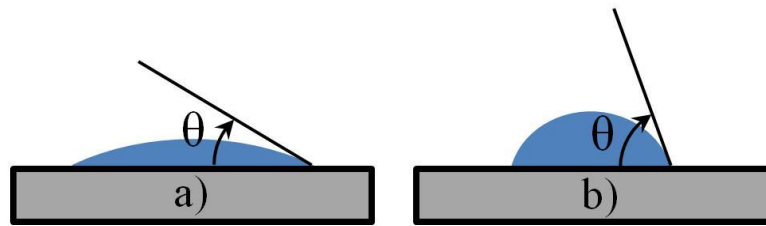


Figura 12. Relación entre el ángulo de contacto y la mojabilidad:
a) Buen mojado, b) Mal mojado.

El ángulo de contacto depende de la diferencia entre las energías de cada fase y no de sus valores absolutos, por lo que conocer el valor de la energía superficial no implica necesariamente el conocimiento de cómo será la mojabilidad.

Para sistemas metal-metal es importante que las superficies estén libres de impurezas. La falta de interacción química es un buen indicador de un pobre mojado. Existen pastas, denominadas normalmente *flux*, que mejoran el mojado. Su principal función es descomponer los óxidos superficiales que pueden inhibir el mojado, transformando el sistema en otro más favorable.

C. Expansión del líquido

El proceso de expansión de un líquido sobre un sólido es un proceso cinético asociado al mojado, importante durante las primeras etapas de la sinterización en fase líquida, y que generalmente implica una disminución de la energía superficial del sistema. La expansión del líquido puede separar uniones intergranulares formadas durante el calentamiento, por lo que conduce a una microestructura más homogénea y puede afectar al grado de reapilamiento.

El estudio del comportamiento del líquido al extenderse sobre la superficie sólida es complejo y depende de numerosos factores como la orientación cristalográfica, el estado de la superficie, segregaciones, contaminaciones, etc. Además, la exposición del sólido al líquido modifica la superficie del sólido y, por tanto, el ángulo de contacto.

D. Efectos de segregación

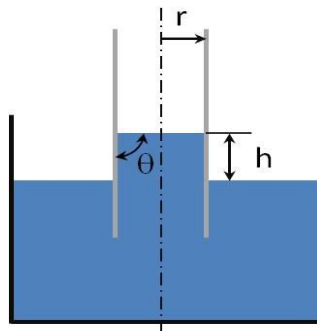
La segregación de impurezas tiene un gran efecto sobre la sinterización con fase líquida. En los sistemas metálicos, el mojado y la penetración por bordes de grano dependen, en gran medida, de las especies segregadas. La disminución o el aumento en la penetración por bordes de grano está muy vinculada a la apertura o cierre, respectivamente, de los ángulos diedros, que a su vez dependen de la segregación en bordes de grano. Las impurezas son segregadas hacia la superficie si con ello se disminuye la energía libre. Debido a esto, en líquidos con múltiples componentes, como es típico en la sinterización en fase líquida, la capa superficial se enriquecerá del componente con menor energía superficial. Esta segregación (o adsorción selectiva) depende de la concentración, la temperatura y de la difusión. Inicialmente, la segregación es rápida, seguida de un lento proceso de envejecimiento que modifica continuamente la energía superficial.

La segregación puede tener un gran efecto en la penetración de la fase líquida en los bordes de grano. Por ejemplo, en la sinterización de aleaciones hierro-cobre-

carbono, el carbono inhibe la penetración del cobre fundido en los bordes de grano del hierro ^[52,53]. De aquí que exista una gran diferencia de comportamiento en la sinterización de compactos de Fe-Cu frente a los de Fe-Cu-C. Los compactos de Fe-Cu se hinchan durante la primera fase de la sinterización debido a la penetración del Cu líquido en los bordes de grano. Sin embargo, los compactos de Fe-Cu-C muestran una menor variación dimensional debido a la difusión preferencial del carbono en los bordes de grano antes de que el cobre llegue a fundir.

E. Capilaridad

Otro aspecto de las energías superficiales asociado con la sinterización en fase líquida es la capilaridad. La capilaridad es una propiedad de los líquidos dependiente de su tensión superficial, que les confiere la capacidad de subir o bajar por un tubo capilar de radio determinado. La cantidad de líquido que penetra a través del tubo en contra de la gravedad depende también del ángulo de contacto, el diámetro del tubo y la energía interfacial (Figura 13). Este fenómeno de atracción aumenta al disminuir el diámetro del tubo. En la sinterización en fase líquida esto significa que el líquido fluirá preferentemente por las regiones con poros y canales de menor diámetro.



$$h = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos\theta}{\rho \cdot g \cdot r}$$

γ = tensión superficial del líquido

θ = ángulo de mojado

ρ = densidad del líquido

r = radio del tubo

Figura 13. Ascensión de un líquido por un tubo como consecuencia del efecto de capilaridad.

La microestructura típica de un compacto en verde suele ser heterogénea. Diferencias en el empaquetamiento del polvo y en la porosidad producen gradientes en la penetración del líquido. Si las partículas iniciales que darán lugar al líquido son grandes, el líquido formado fluirá hacia los poros vecinos dejando un gran poro en la posición en la que estaba inicialmente la partícula sólida ^[47] y difundirá en los granos vecinos (Figura 14). Estos poros son más fáciles de eliminar en posteriores sinterizados si el aditivo presenta un menor tamaño de partícula. Así, partículas con pequeño tamaño son beneficiosas pues causan poros más pequeños, una mayor homogeneidad y un mayor efecto de capilaridad.

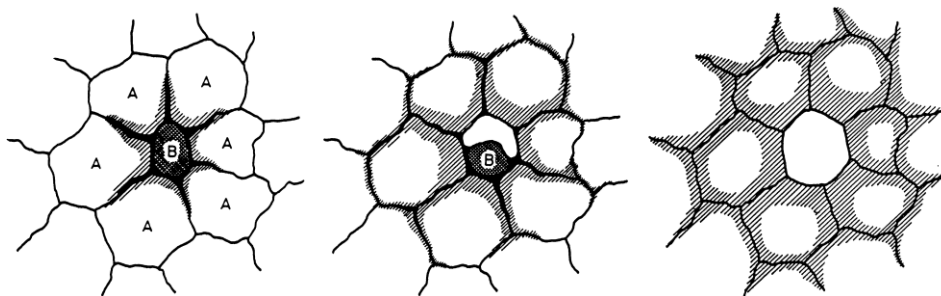


Figura 14. Origen de un poro como consecuencia de la fusión de las partículas del componente B en la sinterización en fase líquida ^[54].

F. Flujo Viscoso

La fuerza de capilaridad que actúa en las partículas sólidas al ser mojadas por el líquido causa el reapilamiento de las mismas. Un alto porcentaje de este reapilamiento depende de un ángulo de mojado bajo, tamaños de partícula pequeños y un contacto sólido-sólido mínimo. Esta última característica sugiere bajas densidades en verde y una baja sinterización en estado sólido durante el calentamiento. Si el ángulo diedro entre sólido y líquido es próximo a cero, la penetración del líquido entre las partículas favorece el reapilamiento. Bajo estas condiciones, la tasa de deformación de la mezcla sólido-líquido se determina por el flujo viscoso. En la Figura 15 se muestra la tasa de deformación de dos tipos de mezclas sólido-líquido.

El sistema Newtoniano tiene una tasa de deformación $d\varepsilon/dt$ proporcional a la tensión aplicada σ , tal que: $d\varepsilon/dt = \sigma/\mu$, donde ε es la tensión y μ la viscosidad. Por el contrario, un sólido Bingham tiene un límite elástico σ_Y tal que: $d\varepsilon/dt = (\sigma - \sigma_Y)/\mu$. Las mezclas sólido-líquido, como la mostrada en verde en la Figura 15, tienen a menudo un comportamiento intermedio entre los dos modelos anteriores.

La viscosidad depende del líquido y de la temperatura. La viscosidad de la mezcla sólido-líquido-vapor permite una densificación inicial (eliminación de porosidad) mediante el reapilamiento de las partículas. Inicialmente los poros contribuyen al flujo viscoso, sin embargo, a medida que se elimina la porosidad aumenta la resistencia al reapilamiento. Es por tanto de esperar que la tasa de densificación no sea constante durante la fase de reapilamiento, debido a la disminución de la porosidad y al consiguiente aumento de la viscosidad ^[47].

G. Solubilidad

En la sinterización en fase líquida hay que tener en cuenta dos solubilidades distintas: la del líquido en el sólido y la del sólido en el líquido. Normalmente, una alta solubilidad del líquido en el sólido es desfavorable ya que puede conducir a una fase líquida transitoria que sensibilice notablemente el proceso. Sin embargo, una alta solubilidad del sólido en el líquido es favorable para evitar fuertes variaciones dimensionales.

La solubilidad en cualquier sistema depende de la interacción entre los componentes y está limitada por la saturación de los enlaces atómicos. En la sinterización en fase líquida, la saturación de la solubilidad a la temperatura de sinterización determina la cantidad y composición de las fases. A su vez, la solubilidad es importante en los procesos de mojado, disolución-reprecipitación, engrosamiento de grano y cambios dimensionales durante la sinterización.

El tamaño de partícula afecta también a la solubilidad, puesto que ésta última depende de la presión. Granos pequeños tendrán una mayor solubilidad que los granos grandes. Esto establece la condición de engrosamiento de granos mediante solución-reprecipitación. Sólo para tamaños de partícula muy pequeños existe un cambio medible en la solubilidad, por lo que los tamaños de partícula típicos de la sinterización en fase

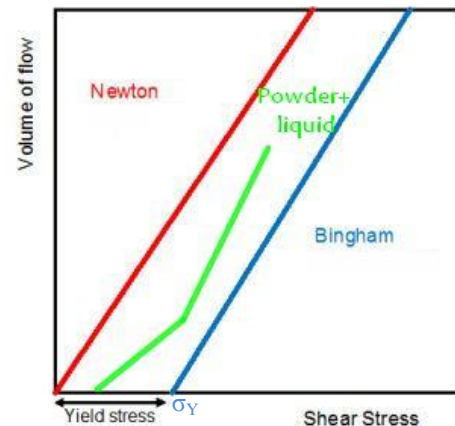


Figura 15. Curvas de tensión para las dos formas de flujo viscoso y para una mezcla de polvos y líquido.

líquida tienen un efecto reducido en la solubilidad del sistema. Sin embargo, con una sinterización prolongada estos pequeños efectos en la solubilidad pueden ocasionar cambios importantes en la microestructura del sinterizado.

H. Interdifusión, reacción y homogenización

Una especie de alto punto de fusión y un líquido de bajo punto de fusión reaccionarán con frecuencia para formar una fase intermedia. La formación de esta fase puede inhibir la expansión del líquido y por tanto la sinterización. Puesto que la tasa de difusión es inversamente dependiente de la temperatura de fusión absoluta^[55], el líquido formado se espera que muestre una mayor difusividad dentro del compuesto. Así, los perfiles de concentración en un compacto durante la sinterización en fase líquida no serán simétricos.

El fenómeno de capilaridad causará que el mojado del líquido se desarrolle preferentemente a lo largo de los bordes existentes entre las partículas. Además, dependiendo de las reacciones, difusividades y solubilidades, puede sobrevenir la formación de porosidad durante el calentamiento. Puesto que la energía de reacción es elevada en comparación con la energía superficial, los poros tienden a formarse durante la reacción entre componentes. En casos en los que existe una fuerte reacción entre sólido y líquido, el mojado es bueno y la expansión del líquido es rápida. Sin embargo, estas mismas condiciones conducen a menudo a la formación de poros, hinchamiento y penetración del líquido en los bordes de grano.

Como se ha visto, durante la sinterización en fase líquida coexisten al menos tres fases: vapor, líquido y sólido; cada una de estas fases está asociada a sus superficies y energías específicas. La presencia de las tres fases, junto con los factores de solubilidad, viscosidad y difusividad, hacen del tratamiento analítico del proceso algo complejo. Un parámetro que aún no se ha mencionado y que es también importante en el proceso de la sinterización en fase líquida, es la gravedad. La gravedad induce la separación de las fases sólida y líquida, debido a las diferencias de densidad entre las dos. En consecuencia, la microestructura se desarrolla de manera distinta con gravedad que en su ausencia. Esta diferencia en la microestructura afecta en la cinética de la sinterización y por lo tanto, influye en las propiedades del material. De este modo, para una mejor comprensión del proceso de la sinterización en fase líquida, es de interés cuantificar y comprender el efecto de la gravedad sobre la evolución de la microestructura durante la sinterización en fase líquida. Con este fin, es conveniente realizar experimentos en ausencia de gravedad o en gravedad reducida y comparar los resultados con los de los experimentos realizados bajo una gravedad normal^[21].

1.4. Infiltración

Mediante la infiltración pueden fabricarse compuestos de alta densidad con una fase de densificación mínima. La infiltración es un proceso en dos pasos mediante el cual se introduce una fase fundida a través de los poros abiertos de una estructura porosa sinterizada previamente ^[56,57]. La fase líquida se añade externamente, en un proceso como el ilustrado en la Figura 16, usando un ciclo térmico de post-sinterizado o una temperatura transitoria elevada al final del ciclo de sinterizado. El llenado de los poros depende de cómo el líquido moje dichos poros; un líquido con un bajo ángulo de contacto es espontáneamente absorbido en la estructura de poros abiertos. Para sistemas con baja mojabilidad, se requiere una presión externa para forzar al líquido a introducirse en los poros, proceso denominado “fundición a presión” (*pressure casting*). Los poros más pequeños se van llenando progresivamente a medida que la presión aumenta ^[58].

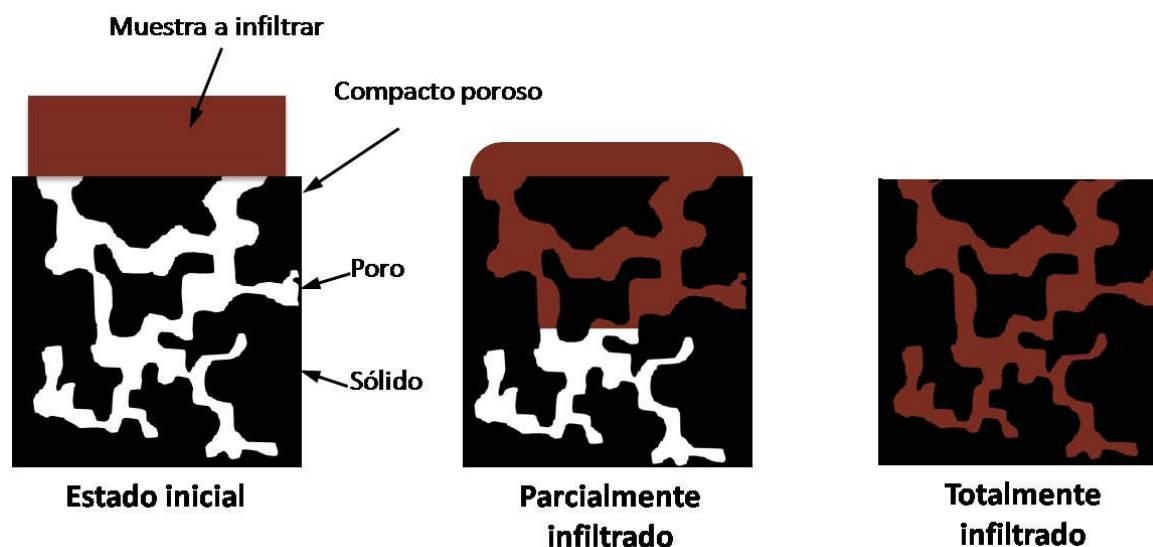


Figura 16. Esquema de la infiltración, donde el espacio existente en una estructura porosa se llena con una fase fundida a una temperatura intermedia a los puntos de fusión de los dos materiales ^[58].

Las microestructuras resultantes generalmente carecen de poros grandes y tienen un aspecto similar a un material con sinterización en fase líquida. Existe un problema y es que a bajas presiones sólo se llenan los poros más grandes, por lo que se requieren presiones elevadas para obtener altas densidades ^[59].

Las aplicaciones del proceso de infiltración incluyen uniones del tipo Fe-Cu, Cr-Cu, TiC-Ni, Co-Cu, W-Ag, W-Cu, CdO-Ag, WC-Cu, WC-Ag y Mo-Ag. La eliminación de la porosidad con una mínima variación dimensional es la principal atracción de la infiltración. En todos los casos el componente de mayor punto de fusión es sinterizado y la infiltración tiene lugar a una temperatura intermedia entre los puntos de fusión de las dos fases.

La infiltración requiere que la estructura de poros sea abierta y esté interconectada; para ello, el esqueleto del sólido debe tener al menos un 10% de porosidad. En un diagrama de fases idealizado para la infiltración, no se forma ningún componente intermedio entre el sólido y el líquido, puesto que bloquearía el camino de infiltración. Como se indica en la Figura 17, a la temperatura de infiltración (en el rango L+ β) debería existir una pequeña solubilidad mutua entre el sólido y el líquido, pero esto supone una dificultad puesto que la solubilidad mejora el mojado. Si el líquido es soluble en el sólido, aquél será transitorio pudiendo inhibir la infiltración debido a la solidificación sobre la superficie. Alternativamente, si el sólido tiene una alta solubilidad en el líquido, el compacto será

erosionado. En este caso, es común saturar el líquido con el sólido para evitar la erosión de la superficie.

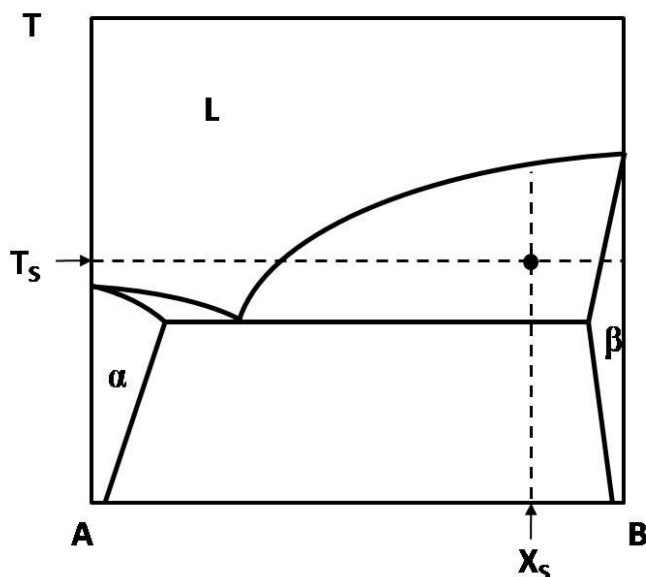


Figura 17. Diagrama de fase binario para las condiciones ideales de la infiltración. El componente sólido B debe tener una baja solubilidad en el aditivo A (formador de la fase líquida), que a su vez debe tener baja solubilidad en el sólido.

En una estructura en la que se ha producido infiltración, el fundido recorre los poros conectados con la superficie exterior hasta una determinada profundidad. La profundidad de infiltración h varía con la raíz cuadrada del tiempo t , según ^[60]:

$$h = \left(\frac{d_p t \gamma_{LV} \cos \theta}{4\eta} \right)^{1/2} \quad (\text{Ecuación 1.7})$$

donde d_p es el tamaño de los poros, γ_{LV} es la energía superficial líquido-vapor, θ es el ángulo de contacto entre el sólido y el líquido, y η es la viscosidad del líquido. Para aplicaciones típicas, la infiltración se completa en unos pocos minutos y ocurre más rápido cuanto mayor es la temperatura.

Con una exposición prolongada del sólido en el líquido, se produce crecimiento de grano. Como consecuencia, es deseable que los tiempos de exposición a altas temperaturas sean cortos. Además, a altas temperaturas el esqueleto sólido continuará densificando mediante sinterización en estado sólido.

Como todo proceso, la infiltración también cuenta con algunos inconvenientes. El proceso es muy sensible a la contaminación superficial, y como tal requiere una buena limpieza de las superficies para un correcto mojado. Frecuentemente se producen depresiones en las superficies expuestas al líquido infiltrado, debido a la erosión (disolución selectiva del sólido para alcanzar el equilibrio en el líquido). También es común durante la infiltración un crecimiento dimensional. El hinchamiento depende de la porosidad del esqueleto sólido, donde una baja porosidad inicial favorece el hinchamiento debido a la separación de los granos a medida que el líquido penetra en la estructura sinterizada. Típicamente, cuando el volumen de infiltrante es ligeramente menor que el volumen de los poros, se consiguen las mejores propiedades mecánicas tras la infiltración.

1.5. Fases líquidas en la sinterización del Fe

Existe un gran interés en la sinterización en fase líquida de los compactos basados en polvo de hierro ^[61,62,63]. Al examinar este campo se debe realizar una distinción entre los dos objetivos principales del proceso: la densificación y el control dimensional. La densificación es deseable para eliminar poros y obtener unas buenas propiedades, como por ejemplo resistencia, ductilidad, tenacidad, permeabilidad magnética, y resistencia a la fatiga. Pero esta densificación también puede ir acompañada de cambios dimensionales no deseados que alteran la geometría final de la pieza y pueden provocar grietas y defectos. Es por ello que la mayor parte de las composiciones basadas en hierro que emplean la sinterización en fase líquida se desarrollan con la finalidad de no obtener variaciones dimensionales durante la sinterización. Esto predomina en aplicaciones que implican formas complejas, como por ejemplo en los componentes mecánicos.

Una clase importante de formadores de fase líquida son los no-metales que tienen eutécticos con el hierro, como el carbono, el boro y el fósforo. La adición de estos elementos al hierro mejora la resistencia del producto sinterizado. Adicionalmente, el cobre se usa porque funde durante el ciclo de sinterización tradicional. Con frecuencia el cobre se combina con carbono, fósforo o boro para controlar las dimensiones durante la sinterización mientras se consigue una elevada resistencia. Otros aleantes explorados en el pasado incluyen plomo, titanio, azufre, carburos, silicio y manganeso ^[64,65,66].

En general, se emplean sistemas con múltiples componentes para obtener simultáneamente varias características deseables. La mayor parte del interés se ha centrado en las propiedades estructurales, aunque las características magnéticas también han sido tratadas con atención.

Un incremento en la cantidad de fase líquida resulta típicamente en una mayor resistencia, causando a menudo una disminución de la ductilidad ^[67] como consecuencia de la formación de porosidad secundaria. Sin embargo, se produce un mayor cambio dimensional a medida que crece la cantidad de fase líquida. Con concentraciones de aleantes relativamente pequeñas se han logrado obtener densidades del 96 al 99% de la densidad teórica ^[66]. En la mayoría de las aplicaciones, la temperatura ha demostrado ser el principal parámetro de control del proceso. En el estado sinterizado, se han obtenido resistencias de hasta 800 MPa con polvo grueso de hierro junto con los aleantes apropiados. Desafortunadamente las ductilidades son bajas, a menudo inferiores al 2% de elongación para esos niveles de resistencia. Además, varios de los aditivos formadores de fase líquida no aportan resistencia a pesar de sus beneficios en la densificación. El plomo es un ejemplo de este caso. Conduce a una resistencia baja en los bordes de grano y facilita una posible fractura lo largo de los bordes ricos en plomo ^[66].

Existen varias opciones disponibles para conseguir resistencias de al menos 500 MPa en la sinterización. Conseguir mayores resistencias requiere una considerable atención sobre el ciclo del proceso, la homogeneidad de los aleantes y los tratamientos térmicos posteriores a la sinterización. En general, las fases líquidas son más beneficiosas si se forman por una reacción eutéctica. Los aleantes basados en fases no metálicas tienen un buen rendimiento, entre los que se incluyen B, P, C y Si. También, los estabilizadores de la ferrita (principalmente el Cr) han demostrado con frecuencia ser aleantes de interés. La composición óptima depende de las condiciones de sinterización, las características del polvo, la microestructura y la aleación.

En la Tabla 3 se presentan las propiedades estructurales de varias aleaciones con base de hierro procesadas mediante sinterización en fase líquida ^[61].

Tabla 3. Ejemplos de sinterización en fase líquida en aleaciones de hierro.

Sistema de Aleación (wt.%)	Ciclo de sinterización	Resistencia (MPa)	Deformación (%)
Fe-3Cu-2Sn	1000°C, 1h	300	3
Fe-4Mo-1,1B	1220°C, 1h	500	0
Fe-8Ni-1,1B	1100°C, 1h	390	2
Fe-8Cu	1100°C, 3h	430	20
Fe-3,5Ti	1330°C, 2h	440	24
Fe-0,7C-0,5P	1120°C, 1h	480	3
Fe-2Cu-0,8C	1175°C, 0,5h	500	1
Fe-3Mo-4Ni-0,1P-0,1C-0,2B	1185°C, 1h	720	4
Fe-5Cr ₃ C ₂	1290°C, 1,5h	890	2

Las aleaciones base hierro con fase líquida en la sinterización se usan en componentes de automóviles, electrodomésticos, instrumental agrícola, máquinas de oficina y motores eléctricos. La preocupación general se centra en la resistencia mecánica y en el control dimensional. Además de los componentes mecánicos, la sinterización en fase líquida se aplica a la fabricación de materiales de fricción con base de hierro (como por ejemplo frenos de disco y embragues), rodamientos y componentes magnéticos ^[66].

2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

El interés de este proyecto se centra principalmente en el estudio de fases líquidas que pudieran mejorar la sinterización de aleaciones férreas. Para ello se ha estudiado el ángulo de contacto a alta temperatura, realizando numerosos ensayos con distintos materiales formadores de fase líquida sobre sustratos de Fe, modificando algunas de las variables ligadas al proceso.

Partiendo de dos prototipos de formadores de fase líquida, específicos para mejorar la sinterización de aleaciones férreas, y tomando como sustratos muestras de Fe, se pretende:

- a) Comprender el comportamiento de la fase líquida a alta temperatura, en términos de evolución del mojado, cinética de formación de la gota y de su estabilidad térmica.
- b) Estudio de las interacciones que se producen entre la fase líquida y el sustrato metálico, con el fin de simular las condiciones presentes en la sinterización con fase líquida.
- c) Estudio de los parámetros y variables que afectan a la medida del ángulo de contacto y el grado de importancia de cada uno de ellos.
- d) Analizar la fluidez de las fases líquidas sobre soportes compactados.

Además de estos objetivos principales, se persigue también la puesta en marcha y el desarrollo de las pautas a seguir para la correcta operación con el equipo de trabajo empleado en los ensayos de mojabilidad: *High Temperature Contact Angle Measuring Instrument - DSAHT17-2* de la empresa KRÜSS.

3. MATERIALES Y PROCESO EXPERIMENTAL

Este capítulo está dividido en dos bloques principales. En ellos se describirán los materiales empleados en el desarrollo experimental y se detallará el procesado y caracterización de los sustratos, los métodos experimentales seguidos para su estudio, así como la descripción de las distintas medidas realizadas.

3.1. Materiales

En primer lugar, cabe señalar que ha sido necesario realizar una “calibración” previa del equipo para realizar los ensayos, descrita en el Anexo II.

Los materiales empleados durante la realización del proyecto se muestran de forma resumida en la siguiente tabla, donde se incluye también su temperatura de fusión, su morfología inicial, así como su pureza y los patrones, en caso de existir.

Tabla 4. Resumen de los materiales empleados junto con algunas de sus características.

	Material	Tipo	Temperatura de Fusión (°C)	Pureza	Características
Sustrato	Fe	Polvo	1538	<0,01% de C 0,08% de O	Polvo atomizado en agua. Calidad ASC 100.29 (Hogānas) ^[68]
Formadores de fase líquida	Sn	Granalla	231,9	≈ 99%	
	Pb	Granalla	327,4	≈ 99%	
	Zn	Granalla	419,5	99,9%	
		Lámina		PATRÓN	Calibration Set: DTA/DSC 6.223.5-91.3
	Ag	Alambre	962	PATRÓN	Calibration Set: DTA/DSC 6.223.5-91.3
	Cu	Lingote	1083	99,9%	Electrolítico
	Material	Tipo	Rango de Fusión (°C)	Sistema de Aleación ⁽¹⁾	
	X1	Lingote	1052-1121	Fe, Mn, Si, C	
	X2	Lingote	1028-1072	Fe, Mn, Si, Ni, C	

Los sustratos sobre los que se depositarán las muestras para realizar los ensayos son probetas en forma de disco, aproximadamente de 16 mm de diámetro y 5 mm de espesor, obtenidas mediante compactación a partir del polvo de Fe mencionado.

Las aleaciones maestras, denominadas en la Tabla 4 como X1 y X2, se obtuvieron como lingotes tras fusión en un horno de inducción.

Los materiales formadores de fase líquida se preparan en pequeñas muestras dentro de un rango aproximado de 100 a 200 mg y, posteriormente, se colocan sobre el sustrato de Fe para realizar el ensayo.

⁽¹⁾ Debido a la existencia de una Cláusula de Confidencialidad no es posible revelar las composiciones exactas de las aleaciones maestras utilizadas (X1, X2).

3.2. Métodos experimentales

El proceso experimental que aquí nos ocupa puede dividirse en varias etapas. La primera consiste en la obtención de los sustratos base sobre los que se realizarán los estudios del ángulo de contacto y de infiltración. Posteriormente es necesario tratar dichas superficies mediante varias técnicas, para conseguir una medida representativa del ángulo de contacto.

También se detallan aquí los ensayos de mojabilidad llevados a cabo y el estudio microestructural posterior.

A continuación (Tabla 5) se presenta un esquema orientativo del proceso experimental donde figuran sus pasos más importantes:

Tabla 5. Esquema general del proceso experimental.

ENSAYOS DEL ÁNGULO DE CONTACTO	ENSAYOS DE INFILTRACIÓN
<p>A. Obtención de los sustratos.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Compactación • Sinterización <p>B. Adecuación de la superficie.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Desbaste + Pulido • Limpieza • Determinación de la Rugosidad <p>C. ENSAYO DE MOJADO a alta T.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Control de la atmósfera • Control de la temperatura • Control del tiempo 	<p>A. Obtención de los sustratos.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Compactación <p>B. Determinación de la Rugosidad.</p> <p>C. ENSAYO DE INFILTRACIÓN.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Control del tiempo • Control de la temperatura
ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	
<ol style="list-style-type: none"> 1. MEDIDAS DE θ (<i>Drop Shape Analysis</i>) 2. ESTUDIO METALOGRAFICO: Preparación de las secciones transversales (LOM) 3. ESTUDIO MICROESTRUCTURAL: SEM y EDS 	

3.2.1. Procesado de los sustratos

A. Compactación

Las probetas que se usan como sustrato son discos que, tras su compactación, tendrán unas dimensiones aproximadas de 16 mm de diámetro y 5 mm de longitud. Para cada una de estas probetas, 10 en total, se pesaron 8 gramos del mencionado polvo (m_p) y, posteriormente, se compactaron en frío a unos 840 MPa utilizando para ello una prensa uniaxial de doble efecto.

En lo referente a la compactación y a la prensa utilizada, hay que considerar que la presión de compactación (P_C) fue aplicada durante 10 segundos aproximadamente, pero no fue exactamente la misma para todas las probetas, oscilando entre 830 y 880 MPa. Esta variación es debida a que la prensa es accionada mediante una bomba hidráulica que actúa a través de un pedal, de forma que la presión final obtenida está sujeta a un cierto error experimental.

Para poder estimar la densidad en verde se procedió, con la ayuda de un micrómetro, a la medida de las dimensiones de las probetas, longitud (l_i) y diámetro (D_i), repitiendo 3 veces el proceso de medida en distintos puntos de cada una de ellas.

B. Sinterización

El siguiente proceso para la consolidación de los sustratos consiste la sinterización en fase sólida de los compactos de Fe. Previamente al ciclo térmico y una vez introducidas las probetas en el horno tubular, se estableció en su interior una atmósfera, primero de N_2 durante 30 minutos, y luego de Ar durante otros 30 minutos. Posteriormente se programó el ciclo térmico del horno en atmósfera continua de Ar, alcanzando una temperatura de 1250°C y manteniéndola durante una hora. La velocidad de calentamiento/enfriamiento fue de 5°C/minuto, como puede verse en el ciclo térmico esquematizado en la Figura 18.

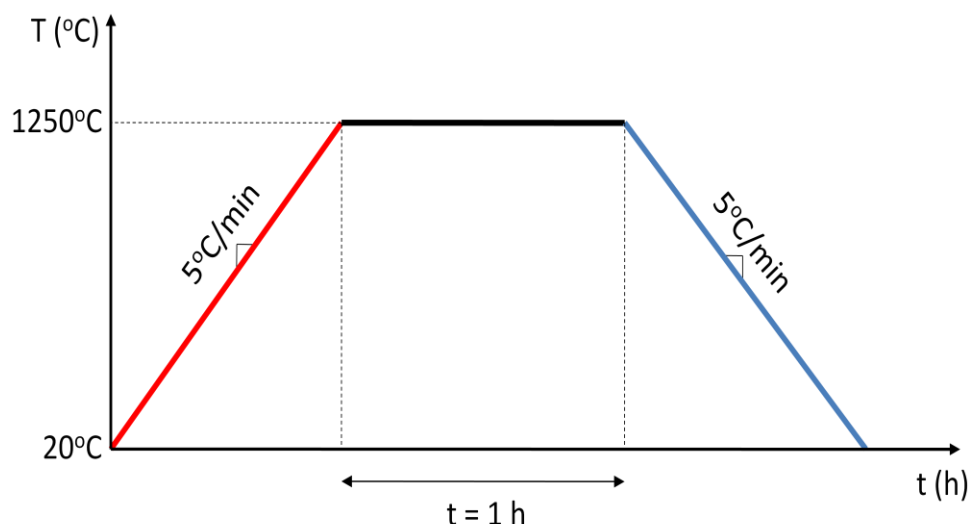


Figura 18. Ciclo de sinterización en atmósfera de Ar para las probetas de Fe.

En todas las probetas se midió su masa y dimensiones, tanto tras la compactación como tras la sinterización de las mismas.

Una vez obtenidos los sustratos, es recomendable preparar la superficie de los mismos para mejorar la interacción del líquido durante el ensayo del ángulo de contacto. Para ello se realizaron los procesos que se exponen a continuación, en los puntos C y D.

C. Desbaste y pulido

En general, la preparación de las probetas antes de realizar los ensayos del ángulo de contacto es común para todas ellas y consiste en el desbaste y el pulido.

El desbaste se efectúa en una desbastadora rotativa, sobre papeles abrasivos de diferentes grados colocados sobre discos giratorios. Al pasar de un abrasivo a otro, debe girarse la probeta 90 grados y desbastar hasta que se borren por completo las huellas del abrasivo anterior, teniendo siempre cuidado de lavar la probeta con abundante agua. Para eliminar los óxidos y las capas más superficiales se aconseja pasar las probetas por toda la serie de papeles abrasivos, en orden decreciente de tamaño de grano, aunque en nuestro caso se emplearon únicamente algunos de ellos (340, 400, 600 y 1000).

El pulido tiene por objeto eliminar rayas y pequeñas imperfecciones producidas en la última operación del desbaste, y conseguir así una superficie limpia y uniforme. El éxito del pulido y el tiempo empleado en la operación, dependen en gran parte de la calidad del desbaste. Para la realización del pulido se empleó como abrasivo una suspensión acuosa de alúmina de 0,3 μm , aunque también es común el uso de óxido de cromo, óxido de hierro, óxido de magnesio, o para materiales muy duros una suspensión de polvo de diamante en aceite mineral.

Al finalizar el pulido, debe lavarse la probeta con agua, enjuagarla con alcohol y secarla finalmente con aire caliente.

D. Limpieza por ultrasonidos

El tratamiento mediante baño de ultrasonidos ha sido realizado durante 15 minutos a una temperatura de 25 °C.

La limpieza por ultrasonidos garantiza excelentes resultados en la limpieza de metales. Es muy práctica siempre que sea necesario eliminar la suciedad adherida a metales, esterilizar o limpiar utensilios de metal, etc., pues generalmente implica un ahorro de tiempo y energía.

Los baños de limpieza por ultrasonidos se componen básicamente de un generador productor de energía eléctrica a alta frecuencia (35 kHz) y de una cuba de acero inoxidable que contiene el líquido de limpieza. La energía de los ultrasonidos transmitida por el líquido genera en todos los puntos de la superficie del objeto, hasta en los más inaccesibles (poros, grietas), una cavitación que efectúa un cepillado de choque, arrancando la suciedad.

Algunas ventajas de esta técnica de limpieza son:

- Bajo consumo de energía eléctrica y de detergente, ya que se utiliza muy diluido.
- Ahorro de tiempo: con este sistema se trabaja más rápido que limpiando manualmente.
- Los huecos y espacios de difícil acceso quedan limpios en el baño de ultrasonidos, sin dejar restos de suciedad.
- Las superficies a limpiar no se dañan durante el proceso.

3.2.2. Evaluación de la superficie: Rugosidad

Para la caracterización de los sustratos, se realizó la medida de su rugosidad superficial mediante un rugosímetro Thyssen (Figura 19) a lo largo de una línea de evaluación.

Las superficies de los materiales, por muy pulidas que estén, presentan siempre cierto grado de irregularidad que debe ser valorado puesto que influye en numerosos procesos. El rugosímetro mecánico es un instrumento basado en la amplificación eléctrica de la señal generada por un palpador de diamante que traduce las crestas y valles del perfil de la sección de la pieza, imperceptibles a simple vista.

El equipo empleado, mostrado en la Figura 19, puede determinar una serie de parámetros que aportan una interpretación numérica de la rugosidad de acuerdo con las reglas de normalización (UNE-EN ISO 4287) a las que este tipo de sistemas de medida están sujetos.



Figura 19. Rugosímetro empleado para medir la rugosidad.

A. Definiciones y Parámetros del perfil:

Antes de mencionar los parámetros utilizados para medir la rugosidad, deben comentarse algunos conceptos importantes que recoge la norma ^[69]:

- **Perfil de la superficie:** Perfil resultante de la intersección de la superficie real con un plano especificado (Figura 20).
- **Perfil de rugosidad:** Perfil derivado del perfil primario mediante supresión de las componentes de gran longitud de onda, tras aplicar el filtro de perfil λ_c . λ_c define la separación entre las componentes de rugosidad y las de ondulación.

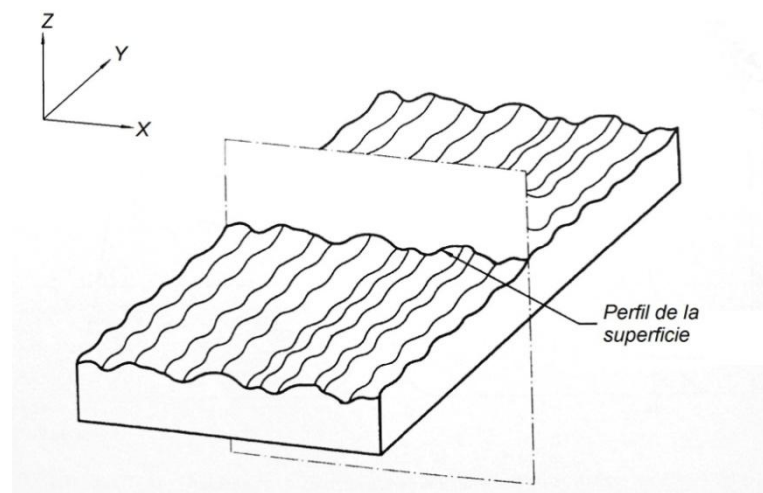


Figura 20. Perfil de la superficie y disposición de los ejes de referencia.

- **Longitud de muestreo (o básica), l_r :** Longitud en la dirección del eje X, utilizada para identificar las irregularidades que caracterizan al perfil en evaluación.
- **Longitud de evaluación, l_n :** Longitud, en la dirección del eje X, utilizada para evaluar el perfil. La longitud de evaluación puede comprender una o varias longitudes de muestreo.

Por lo general existen diversos parámetros utilizados para medir la rugosidad de la superficie. Aquí se ha optado por utilizar como medidas representativas los valores de Ra y Rz definidos como:

- **Desviación media aritmética del perfil evaluado, Ra :** Media aritmética de los valores absolutos de las ordenadas $Z(x)$ comprendidas en una longitud de muestreo.

$$Ra = \frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} |Z(x)| dx \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

- **Máxima altura del perfil, Rz :** Suma de la máxima altura de pico, Zp , y de la máxima profundidad de valle, Zv , comprendidas en una longitud de muestreo (Figura 21).

$$Rz = \max(Zp_i) + \max(Zv_i) \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

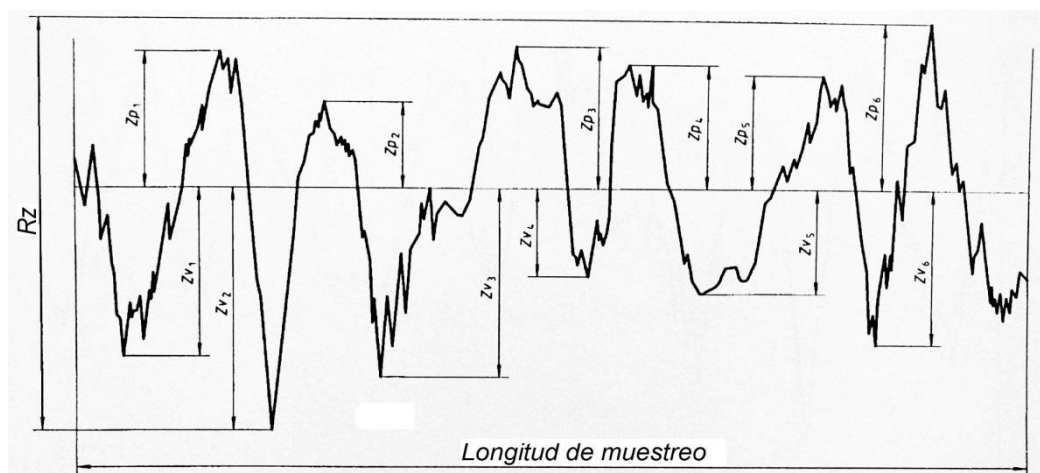


Figura 21. Máxima altura del perfil (ejemplo en un perfil de rugosidad).

Para determinar los parámetros Ra y Rz , el propio equipo divide su recorrido en seis partes: la primera la emplea para la toma de referencias y la corrección de curvaturas; y sobre las otras cinco, realiza las medidas.

B. Curvas y parámetros asociados ^[69]

- **Longitud de material del perfil a un nivel c , $MI(c)$:** Suma de las longitudes de los segmentos obtenidos al cortar el elemento de perfil mediante una recta paralela al eje X, a un nivel dado, c .
- **Tasa de material del perfil, $Rmr(c)$:** Cociente entre la longitud de material de los elementos del perfil $MI(c)$ en un nivel dado c y la longitud de evaluación.

$$Rmr(c) = \frac{MI(c)}{l_n} \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

- **Curva de tasa de material del perfil** (Curva de Abbott Firestone): Curva que representa la tasa de material en función del nivel (Figura 22).

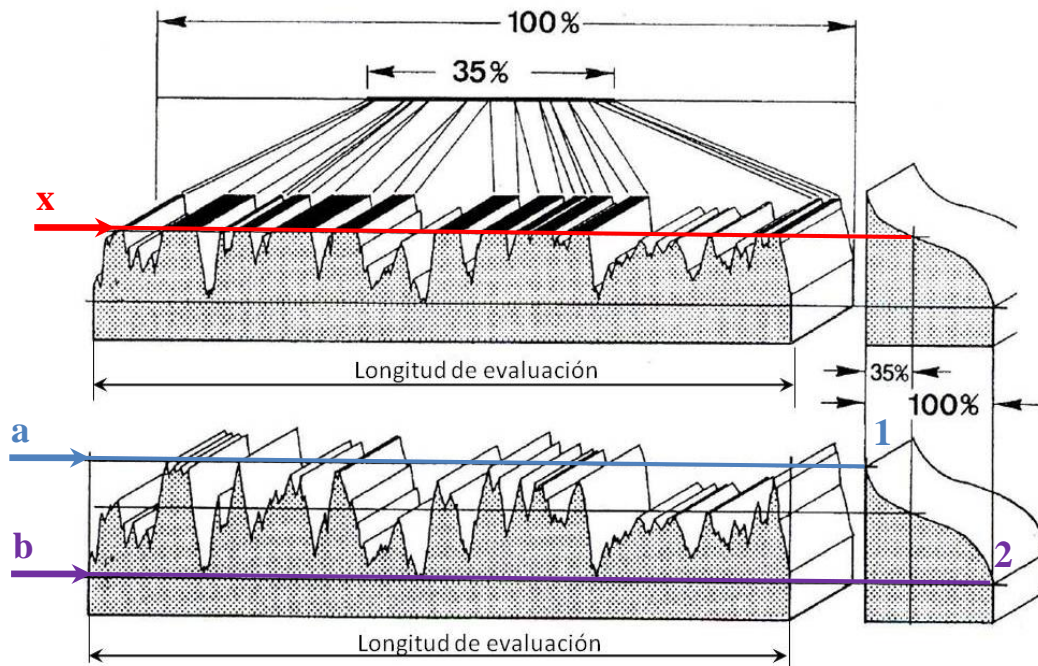


Figura 22. Curva de tasa de material (Curva de Abbott Firestone, derecha).

Las curvas de Abbott Firestone, a la derecha en la Figura 22, proporcionan información útil a la hora de diferenciar dos perfiles con parámetros de rugosidad similares. En función del nivel (distancia desde la máxima altura del perfil), se obtiene el porcentaje de material que abarca dicho nivel sobre el total de la longitud de evaluación. Por ejemplo, en el caso de la Figura 22, imaginemos que a un nivel “x”, la cantidad del perfil que corta dicho nivel supone un 35% del total (gráfica superior). La línea “a” (nivel 0) no corta al perfil, por lo que la tasa de material será del 0%. (Punto 1). Si el nivel se sitúa en la máxima profundidad de valle (línea “b”), entonces el perfil es cortado en su totalidad, lo que supone una tasa de material del 100% (Punto 2).

Para estudiar la rugosidad se realizaron tres medidas en la superficie de las probetas sinterizadas (tras desbaste y pulido), y otras tres medidas en las probetas en verde, únicamente compactadas. Para todas las medidas, la longitud de evaluación (l_n) fue de 4,80 mm distribuido en 6 tramos de 0,8 mm (l_r). Las gráficas que proporciona el rugosímetro resultan de la aplicación del filtro M1 DIN4777. Con estas medidas se obtuvieron los parámetros de rugosidad, R_a y R_z , los perfiles de rugosidad y las curvas de Abbott Firestone.

3.2.3. Métodos de evaluación de la forma de la gota ^[70]

En recientes avances se ha comprobado que el ajuste de curvas a través de ordenador tiene aplicación directa en el análisis de imágenes de gotas obtenidas a través de un equipo de video de alta resolución. Esta técnica ofrece ventajas sobre el método tradicional de análisis, pues pueden procesarse rápidamente un gran número de imágenes y, eliminando el error humano, la exactitud de los datos debería mejorar al poder localizarse un gran número de puntos a lo largo de todo el perímetro de la gota ^[71].

La base para la determinación del ángulo de contacto es la imagen de la gota sobre la superficie sólida. En el programa DSA1 (*Drop Shape Analysis*), la forma de la gota y la línea

de contacto con el sólido (línea base) se determinan mediante el análisis de los distintos niveles de gris existentes en los píxeles de la imagen. Para determinar la línea con mayor precisión, el software calcula las raíces de la segunda derivada de los niveles de brillo para obtener el punto donde se produce la mayor variación. La forma de la gota se adapta a un modelo matemático que se usa posteriormente para calcular el ángulo de contacto. Los distintos métodos de cálculo difieren en el modelo matemático empleado para analizar la forma de la gota. Pueden evaluarse tanto la gota entera, como sólo una parte de la misma o solo el área de la zona de contacto. Todos los métodos calculan el ángulo de contacto como la $\tan \theta$ en la intersección entre el contorno de la gota y la línea de la superficie del sólido (línea base).

El equipo empleado es capaz de evaluar en el ángulo de contacto mediante varios métodos que se describen a continuación:

- 1. Método de la tangente 1:** El perfil completo de la gota se ajusta a una ecuación general de una sección cónica. La derivada de esta ecuación en la intersección de la línea de contorno con la línea base proporciona la pendiente en el punto de contacto de las tres fases y, consecuentemente, el ángulo de contacto.
- 2. Método de la tangente 2:** El perfil de la gota en la región cercana a la línea base se ajusta a la función polinomial $y=a+bx+cx^{0.5}+d/\ln(x)+e/x^2$. A partir de los parámetros ajustados de forma iterativa, se determina la pendiente en la línea base del punto de contacto de las tres fases y se usa para determinar el ángulo de contacto. Esta función es el resultado de numerosas simulaciones teóricas. El método es matemáticamente preciso, pero es sensible a distorsiones en la zona de contacto debido a contaminantes o irregularidades en la superficie de la muestra.

Puesto que solo se evalúa el área de contacto, este método es también adecuado para ángulos de contacto dinámicos, pero requiere una elevada calidad de imagen, especialmente en la región del punto de contacto de las fases.
- 3. Método de la altura/anchura (*Height/Width-Method*):** Es un método estándar en el cual se asume que el ángulo de contacto para gotas pequeñas no está influido por su tamaño absoluto. En este método se determinan la altura y anchura de la gota. Si la línea del contorno encerrada en un rectángulo es considerada como un segmento de círculo, entonces el ángulo de contacto se puede calcular a partir de la relación entre la altura y la anchura del mencionado rectángulo. Este método no es adecuado para gotas dinámicas, puesto que la altura de la gota no puede determinarse con exactitud. También tiene la desventaja de que las gotas son consideradas simétricas, por lo que se obtiene el mismo ángulo de contacto en ambos lados, incluso cuando las diferencias entre ellos pueden apreciarse a simple vista en la imagen de la gota.
- 4. Método de Young-Laplace (*Sessile Drop Fitting*):** El método más complicado, pero también el más exacto teóricamente para calcular el ángulo de contacto, es el ajuste de Young-Laplace. En este método se evalúa todo el contorno de la gota; el ajuste del contorno incluye una corrección que tiene en cuenta el hecho de que no son sólo los efectos interfaciales los que producen la forma de la gota, si no que ésta también es distorsionada por el peso del líquido que contiene. Tras un buen ajuste de la ecuación de Young-Laplace, el ángulo de contacto se determina como la pendiente del contorno en el punto de triple fase.

Si se conoce la escala de magnificación de la imagen, entonces también puede determinarse la tensión interfacial; sin embargo, este cálculo solo es fiable para ángulos por encima de 30° . Además, este modelo asume que la forma de la gota es simétrica, por lo que no puede ser empleado para ángulos de contacto dinámicos. Los principios físicos-matemáticos del método de Young-Laplace están relacionados con el cálculo de la tensión superficial en gotas pendientes.

5. **Método del segmento circular (*Circle Fitting*):** Al igual que en el método de la altura/anchura, el contorno de la gota se ajusta a un segmento circular. Sin embargo, el ángulo de contacto no se calcula a partir del rectángulo que encierra a la gota, si no ajustando matemáticamente su línea exterior a la función de un segmento circular. De este modo, toda la línea exterior de la gota puede evaluarse y no sólo la zona de intersección con la línea base. Este método es especialmente conveniente para ángulos de contactos pequeños (menores de 30°).

3.2.4. Experimentos de mojado

La planificación de los ensayos está inicialmente planteada con tres objetivos principales:

1. Estudio del ángulo de contacto en sistemas conocidos: patrones de metales puros (Tabla 4).
2. Estudio del ángulo de contacto de aleaciones maestras para aceros de baja aleación sinterizados.
3. Estudio de la infiltración de sustratos féreos por el Cu y las aleaciones maestras: se evalúa el grado de infiltración de las muestras sobre los sustratos de Fe en verde.

Las características y el funcionamiento del equipo empleado para la realización de los ensayos del ángulo de contacto y de infiltración se describen con detalle en el punto 7 (Anexo I).

Para cada ensayo se coloca el conjunto probeta-muestra en el interior del horno del equipo y se ajusta, utilizando para ello la luz, el enfoque y el zoom de la cámara, de forma que la imagen que se ve por pantalla quede alineada lo mejor posible respecto a la horizontal, centrada y enfocada correctamente, como por ejemplo en la Figura 23.

Una vez cerrado el horno se hace vacío en su interior y se purga con alguno de los gases disponibles sucesivas veces. Dependiendo de las muestras introducidas en el horno, se emplearán distintos tipos de atmósferas, como por ejemplo Ar o N_2-10H_2 .

Tras estos pasos previos, el ensayo comienza programando el ciclo térmico que seguirá el horno. La elección del ciclo térmico dependerá del punto de fusión de la muestra a fundir. Como norma general se programará un intervalo de estabilización a una temperatura constante de unos 10-15 minutos de duración, en las cercanías de la temperatura de fusión. En la Figura 24 se muestra un ejemplo del ciclo térmico teórico que fue diseñado para uno de los ensayos del sistema X2-Fe. A medida que aumenta la temperatura del ensayo, la pendiente es menor para conseguir una mejor estabilización a la temperatura máxima del ensayo.

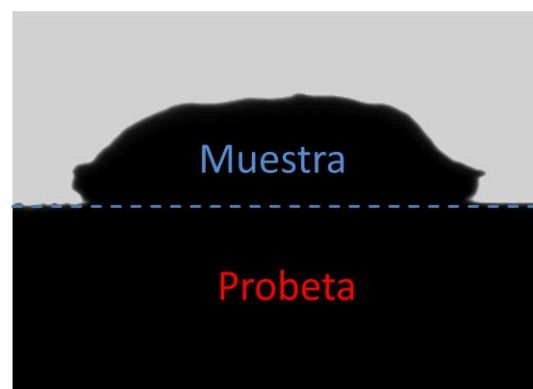


Figura 23. Muestra de Zn a fundir situada sobre la probeta en el interior del horno. Imagen captada por la cámara del equipo.

Durante el ciclo térmico se irán capturando imágenes mediante la cámara en momentos puntuales, de forma que reflejen lo mejor posible la evolución de la muestra durante el ensayo. En los puntos cercanos a la temperatura de fusión teórica, se realizaron predominantemente capturas de vídeo. Los videos se configuraron para capturar 1 imagen cada 2 segundos (0,5 fps), lo que permite una duración máxima de 16 minutos y 40 segundos, con un total de 500 imágenes.

Este es el procedimiento general que se ha empleado, pero cada ensayo viene determinado por unas condiciones concretas, con distintos ciclos de calentamiento, que se especifican en la Tabla 6.

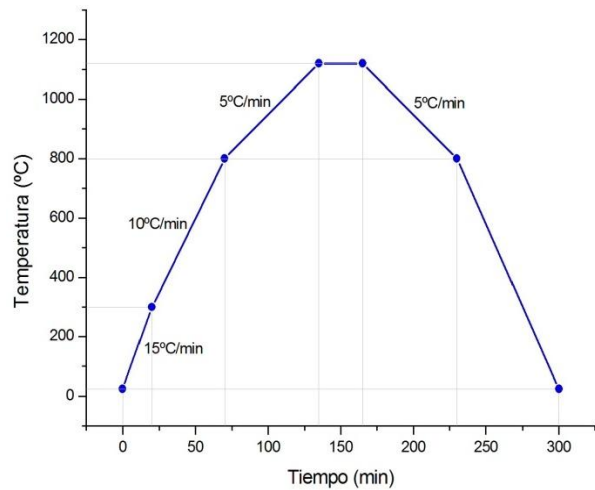


Figura 24. Ejemplo de ciclo térmico teórico diseñado para el sistema X_2 -Fe.

A. Ensayos de medida del ángulo de contacto

En la Tabla 6 se recoge la relación de ensayos del ángulo de contacto sobre Fe sinterizado. Respecto a esta tabla hay que señalar una serie de detalles importantes para su correcta interpretación:

➤ Existen varios modos distintos de calentamiento:

- Manual: Se controla manualmente el porcentaje de intensidad de corriente que circula por las resistencias.
- Con Output fijo: El calentamiento con output fijo implica mantener un porcentaje de intensidad de corriente constante circulando por las resistencias del horno. Una salida de corriente (output) habitual, por ejemplo del 25%, implica un calentamiento variable del horno. Para las T iniciales (hasta aproximadamente 300°C), dicho output se corresponde aproximadamente con un incremento de temperatura de 15°C/min, mientras que a mayores temperaturas ($T > 600^\circ\text{C}$) el incremento disminuye progresivamente hasta unos 2-3°C/min.
- Programación de Temperatura: Se programa el ciclo de temperatura que debe seguir la muestra y el horno regula automáticamente la intensidad de corriente y con ello, el calentamiento para seguir el ciclo programado.

- Las temperaturas de la columna “Ciclo térmico” se refieren a las temperaturas programadas que debería alcanzar la muestra durante el calentamiento. En algunos casos la fusión se produjo antes de este punto y en otros después, por lo que hubo que realizar un calentamiento adicional en determinados ensayos.
- La notación P_R bajo la atmósfera de ensayo, indica que se ha controlado el punto de rocío a la salida del horno. Su valor se refleja igualmente en la Tabla 6.

Tabla 6. Relación de ensayos del ángulo de contacto para muestras sobre Fe sinterizado ($Ra \approx 0,11 \mu m$).
 P_R =Punto de rocío.

Muestra	Atmósfera	Ciclo térmico ($T=T_{programada}$)
Pb	Ar	Calent.: $T_{ambiente} \xrightarrow{\text{Manual}} 300\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C/min}} 350\text{ }^{\circ}\text{C} (15')$ $\xrightarrow{\text{Manual}} 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ Enf.: $600\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C/min}} 250\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{Libremente}} T_{ambiente}$
Sn	N_2	Calent.: $T_{ambiente} \xrightarrow{\text{Manual}} 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ Enf.: $280\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{Libremente}} T_{ambiente}$
Zn (granalla)	N_2	Calent.: $T_{ambiente} \xrightarrow{\text{Manual-Output 25\%}} 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ Enf.: $600\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C/min}} 250\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{Libremente}} T_{ambiente}$
	Ar	Calent.: $T_{ambiente} \xrightarrow{\text{Manual-Output 25\%}} 420\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{Manual-Output 30\%}} 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ Enf.: $550\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C/min}} 250\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{Libremente}} T_{ambiente}$
		Calent.: $T_{ambiente} \xrightarrow{\text{Manual-Output 25\%}} 300\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{Manual}} 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ Enf.: $450\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C/min}} 200\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{Libremente}} T_{ambiente}$
		Calent.: $T_{ambiente} \xrightarrow{\text{Manual-Output 25\%}} 300\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{Manual}} 470\text{ }^{\circ}\text{C}$ Enf.: $470\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C/min}} 200\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{Libremente}} T_{ambiente}$
Zn (lámina)		
Ag	N_2	Calent.: $T_{ambiente} \xrightarrow{\text{Manual-Output 25\%}} 300\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{Manual-Output 33\%}} 500\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{Manual-Output 35\%}} 970\text{ }^{\circ}\text{C}$ Enf.: $970\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C/min}} 250\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{Libremente}} T_{ambiente}$
Cu	N_2	Calent.: $T_{ambiente} \xrightarrow{\text{Manual-Output 25\%}} 300\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{Manual-Output 35-40\%}} 1090\text{ }^{\circ}\text{C}$ Enf.: $1090\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C/min}} 250\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{Libremente}} T_{ambiente}$
X1	$N_2-10\text{ H}_2$	Calent.: $T_{ambiente} \xrightarrow{\text{Manual-Output 25\%}} 300\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C/min}} 800\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C/min}} 1120\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{Manual}} 1156\text{ }^{\circ}\text{C}$ Enf.: $1156\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C/min}} 300\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{Libremente}} T_{ambiente}$
X2	$N_2-10\text{ H}_2$	Calent.: $T_{ambiente} \xrightarrow{\text{Manual-Output 25\%}} 300\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C/min}} 800\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C/min}} 1120\text{ }^{\circ}\text{C} (30')$ Enf.: $1120\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C/min}} 300\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{Libremente}} T_{ambiente}$
	Ar $P_R = -20^{\circ}\text{C}$	Calent.: $T_{ambiente} \xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C/min}} 800\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C/min}} 1200\text{ }^{\circ}\text{C} (30')$ Enf.: $1200\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C/min}} 300\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{Libremente}} T_{ambiente}$

El software de análisis de la superficie de la gota (*Drop Shape Analysis-DSA*) calcula el ángulo de contacto a partir de las imágenes y videos capturados durante los ensayos. Un ejemplo representativo de estas medidas puede verse en la siguiente figura:

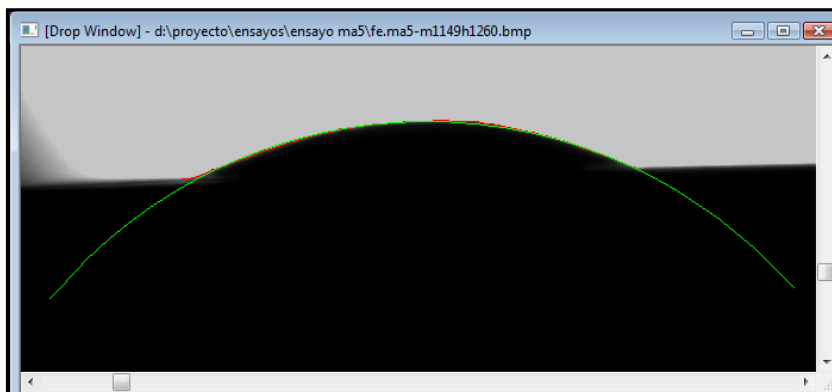


Figura 25. Medida del ángulo de contacto mediante el método de Young-Laplace en una gota de X1.

B. Ensayos de fluidez de la gota (infiltración)

En la sinterización con fase líquida, los fenómenos de mojado se ven influenciados por la cantidad de superficie sólida que puede interaccionar con el líquido. El efecto de una fase líquida en un acero sinterizado es netamente distinto al de un acero de colada, debido a que en los aceros sinterizados existe una mayor superficie de interacción. Una medida que puede resultar interesante es el grado de fluidez que tiene el líquido a la temperatura de sinterización en una red de poros de un sustrato ferroso.

Durante los ensayos, las muestras fundidas penetrarán por la red de poros según sea su fluidez. Se considerarán probetas en verde de Fe, compactadas a unos 830 MPa, sobre las que se evaluará la densidad y porosidad para caracterizar la conectividad de la red porosa. Los métodos experimentales empleados en este apartado son:

a. **Picnómetro de Helio:**

El picnómetro de helio permite determinar la densidad de una muestra, sin tener en cuenta el volumen ocupado por la porosidad abierta. El principio de la medida se basa en la introducción de una muestra de masa conocida en una celda de volumen también conocido. Se introduce entonces en la celda helio a presión de forma que el gas ocupe todo el volumen de la celda que no está ocupado por la muestra, rellenando incluso la porosidad abierta. De esta forma y dado que el volumen de la celda es conocido se puede determinar el volumen real ocupado por la muestra y, como su masa es también conocida, determinar así la densidad del material.

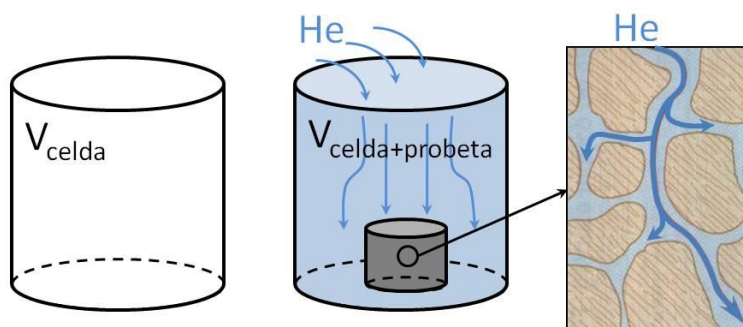


Figura 26. Representación de la celda empleada en el picnómetro para la medida del volumen. Representación de la penetración del He a través de la porosidad abierta de la probeta (derecha).

b. Densidad por pesada y dimensiones:

Para calcular la densidad según la ecuación $\rho=m/V$, basta pesar las probetas y obtener su volumen con $V=\pi \cdot D^2 \cdot L/4$, tras medir sus dimensiones (D, L).

Una vez obtenidas las densidades mediante los métodos anteriores, puede estimarse la porosidad abierta presente en las probetas a partir de las siguientes ecuaciones:

▪ Porosidad TOTAL: $P = \left(1 - \frac{\rho_{experimental}}{\rho_{teórica}}\right) \cdot 100$ (Ecuación 3.4)

▪ Porosidad CERRADA: $P_{cerrada} = \left(1 - \frac{\rho_{picnómetro}}{\rho_{teórica}}\right) \cdot 100$ (Ecuación 3.5)

▪ Porosidad ABIERTA: $P_{abierta} = P - P_{cerrada}$ (Ecuación 3.6)

Se realizaron 5 ensayos de infiltración en muestras de Cu, X1 y X2 sobre probetas de Fe en verde, siguiendo el procedimiento especificado en el apartado del ángulo de contacto y, controlando además el punto de rocío a la salida de la cámara. Dichos ensayos se detallan en la Tabla 7. Para la evaluación de la infiltración de las muestras en los sustratos se realizaron análisis mediante SEM y EDS (Linear Scanning).

Tabla 7. Relación de los ensayos de infiltración para las muestras sobre probetas en verde ($R_a \approx 0,8 \mu m$, $\rho \approx 7,3 g/cm^3$). P_R =Punto de rocío.

Muestra	Atmósfera	Ciclo térmico ($T=T_{programada}$)
Cu	N ₂ -10 H ₂ $P_R=-19/-17^{\circ}C$	<p>Calent.: $T_{ambiente} \xrightarrow{10^{\circ}C/min} 800^{\circ}C \xrightarrow{5^{\circ}C/min} 1200^{\circ}C (30')$</p> <p>Enf.: $1200^{\circ}C \xrightarrow{5^{\circ}C/min} 300^{\circ}C \xrightarrow{Libremente} T_{ambiente}$</p>
	N ₂ -10 H ₂ $P_R=-18/-19^{\circ}C$	<p>Calent.: $T_{ambiente} \xrightarrow{Manual-Output\ 25\%} 300^{\circ}C \xrightarrow{10^{\circ}C/min} 800^{\circ}C \xrightarrow{5^{\circ}C/min} 1230^{\circ}C (30')$</p> <p>Enf.: $1230^{\circ}C \xrightarrow{5^{\circ}C/min} 300^{\circ}C \xrightarrow{Libremente} T_{ambiente}$</p>
X1	N ₂ -10 H ₂ $P_R=-17/-18^{\circ}C$	<p>Calent.: $T_{ambiente} \xrightarrow{10^{\circ}C/min} 800^{\circ}C \xrightarrow{5^{\circ}C/min} 1120^{\circ}C (15') \xrightarrow{5^{\circ}C/min} 1250^{\circ}C (15')$</p> <p>Enf.: $1250^{\circ}C \xrightarrow{5^{\circ}C/min} 300^{\circ}C \xrightarrow{Libremente} T_{ambiente}$</p>
	N ₂ -10 H ₂ $P_R=-18^{\circ}C$	<p>Calent.: $T_{ambiente} \xrightarrow{Manual-Output\ 35\%} 500^{\circ}C \xrightarrow{10^{\circ}C/min} 800^{\circ}C (10') \xrightarrow{5^{\circ}C/min} 1200^{\circ}C (30')$</p> <p>Enf.: $1200^{\circ}C \xrightarrow{5^{\circ}C/min} 300^{\circ}C \xrightarrow{Libremente} T_{ambiente}$</p>

3.2.5. Análisis microestructural

Una vez realizados los ensayos del ángulo de contacto y de infiltración, se procedió al estudio microestructural del sistema gota-sustrato. Este estudio se realizó únicamente sobre los sistemas con Cu, X1 y X2 como formadores de fase líquida, tanto en las probetas del ángulo de contacto como en las de infiltración. Para poder observar correctamente las muestras bajo el microscopio hay que dar previamente varios pasos:

- **Corte transversal.**
- **Preparación metalográfica convencional:** embutir, desbastar y pulir.
- **Ataque específico:** 4% de Picral (4% ácido pícrico + 96% alcohol) + 1 gramo de Na_2SO_4 en 100 ml de agua destilada ^[72] (Ataque *LePera*).

Con el sistema gota-sustrato correctamente atacado, se procedió a su estudio metalográfico, primero utilizando el microscopio óptico y posteriormente el electrónico, con el que se realizaron diferentes análisis que se exponen a continuación.

A. Microscopía óptica (LOM)

Las muestras fueron examinadas bajo el microscopio óptico Olympus modelo GX-71 (*Light optical microscope, LOM*) tomando imágenes a diferentes aumentos (5x, 10x, 20x, 50x, 100x y 200x) de las zonas más representativas, como son:

- El perfil de la gota y la intercara muestra-probeta en el caso de los ensayos del ángulo de contacto.
- Las zonas donde se observa la existencia de infiltración y el límite de la misma en el caso de los ensayos de infiltración.
- La superficie de deposición de la gota (Vista superior o planta) en casos concretos para ambos tipos de ensayos.

B. Microscopía electrónica de barrido (SEM) ^[73]

El microscopio electrónico de barrido (*Scanning electron microscope, SEM*) se emplea para estudiar la estructura de la superficie de una determinada pieza. Para ello utiliza un haz de electrones proveniente de una fuente, usualmente un filamento de Wolframio, dirigido hacia la muestra en estudio. Los electrones son acelerados con una energía usualmente comprendida entre 1 keV y 30 keV y, mediante un conjunto de lentes, este haz es reducido a un diámetro de entre 2 a 10 nm en las proximidades de la superficie de la muestra. El haz de electrones barre la superficie en cuestión, mientras que un detector recibe los electrones secundarios u otro tipo de radiación emitidos por cada punto de la superficie como consecuencia del impacto del haz. Estas emisiones son capturadas y convenientemente interpretadas para obtener una imagen que es presentada en un monitor para su visualización.

Se han empleado dos modos de captura de imágenes: uno mediante la detección de electrones secundarios y otro mediante la detección de electrones retrodispersados. Los primeros son detectados mediante un sistema fotomultiplicador conocido como detector Everhart-Thornley. Estos electrones son aquellos que escapan de la muestra con energías por debajo de 50 eV y que, tras ser acelerados, emiten una luz que es transmitida mediante un tubo hasta el fotomultiplicador, el cual convierte los fotones en pulsos de electrones que posteriormente se amplifican y se usan para modular la intensidad del tubo de rayos

catódicos. Por el contrario los electrones retrodispersados abandonan la superficie portando una gran parte de la energía incidente. No son tan numerosos como los secundarios, pero se emplean también para difracción y análisis.

Al igual que con el microscopio óptico, las muestras se examinaron bajo diferentes aumentos capturando imágenes de las zonas más representativas, empleando para ello tanto electrones secundarios como retrodispersados. Se realizó también un análisis semi-cuantitativo de las muestras mediante EDS:

➤ *Energy-dispersive spectrometer (EDS):*

Este sistema se empleó para realizar un análisis composicional en puntos (*spot analysis*) o áreas significativas de las muestras estudiadas. Con este sistema se puede obtener la mayoría del espectro de rayos X empleando para ello un detector, generalmente de Silicio o Germanio. Se utiliza frecuentemente para la microcaracterización e identificación de materiales. Los rayos X incidentes provocan la excitación de un cierto número de electrones a la banda de conducción del Silicio, dejando el mismo número de cargas positivas (huecos) en las capas más exteriores. El número de pares electrón-hueco generados es proporcional a la energía del fotón que está siendo detectado, posibilitando así su identificación. El sistema EDS también posibilita la realización de barridos en línea, "*line scanning*". Este tipo de análisis se emplea para determinar la variación en la composición de uno o varios elementos de la muestra a lo largo de una línea. Es especialmente útil para casos en los que existe una frontera marcada entre diferentes zonas de la muestra en estudio, pues nos presenta la proporción de un elemento en función de la distancia. Fue empleado en las muestras del ángulo de contacto y en las de infiltración para observar el grado de difusión de algunos elementos y la capacidad de infiltración de otros.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran e interpretan los resultados obtenidos durante el proceso experimental, tanto los referidos a la caracterización previa de las probetas de Fe, como los resultados de los ensayos del ángulo de contacto y de infiltración.

4.1. Caracterización de los sustratos

Las características del sustrato que actúa como soporte en los ensayos de mojabilidad juegan un papel importante en los resultados de estos ensayos. Esto es debido a que varios parámetros vinculados al sustrato influyen directa o indirectamente en la medida del ángulo de contacto. Es por ello que a continuación se presentan los datos referentes a las probetas de Fe que se emplearon como soporte, para poder estudiar posteriormente su influencia en el proceso de mojado.

En el Anexo III pueden consultarse las Tablas con todos los datos que figuran de forma resumida en los siguientes apartados.

4.1.1. Densidad y porosidad

Para la obtención de la densidad y porosidad de las probetas es necesario medir previamente su masa y dimensiones, datos que figuran en el Anexo III (Tabla 32 y Tabla 33). De estas tablas se deduce que la diferencia en masa y dimensiones entre las probetas compactadas y sinterizadas es macroscópicamente pequeña. Esta leve variación en las dimensiones puede explicarse a partir de la presión de compactación utilizada (≈ 840 MPa), que es algo elevada. Una mayor presión de compactación provoca que la densificación producida durante la sinterización no tenga un efecto tan evidente en los cambios dimensionales de la pieza, al existir menos porosidad inicial en las probetas en verde. Esto se traduce en que las probetas no modifican en exceso sus dimensiones tras la sinterización. Sin embargo, a nivel microscópico veremos cómo el proceso de sinterización sí que modifica las características de las probetas, afectando principalmente a su porosidad.

La **densidad** es un parámetro importante pues a partir de su medida se determina la porosidad existente en las probetas, parámetro que, a su vez, influye en el fenómeno de la infiltración. Se midió la densidad de las 5 probetas compactadas, así como la de una probeta sinterizada utilizando para ello dos métodos: en el primero se empleó el picnómetro, y en el segundo se calculó la densidad a partir de los datos del volumen y masa de las probetas. Los valores medios de la densidad se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Valores medios de densidad por pesada y dimensiones (ρ_{pd}) y obtenida con el picnómetro (ρ_{pic}) de las probetas compactadas y de una de las probetas sinterizadas, junto con la masa (m) y el volumen (V) empleados en los cálculos.

Probeta	m (g)	V (cm ³)	ρ_{pd} (g/cm ³)	V_{pic} (cm ³)	ρ_{pic} (g/cm ³)
Sinterizadas	7,99	1,081	7,39	1,068	7,48
Compactadas	8,03 \pm 0,02	1,097 \pm 0,003	7,32 \pm 0,02	1,023 \pm 0,002	7,852 \pm 0,005

Los resultados de la densidad reflejan una pequeña diferencia entre las medidas por pesada y dimensiones y las del picnómetro. En cuanto a las primeras medidas, indican que la densidad de la probeta sinterizada es algo mayor que las de las probetas que sólo han sido compactadas. Aún así, la diferencia en la densidad es pequeña debido nuevamente a que la

presión de compactación fue elevada. Una alta presión de compactación reduce la porosidad primaria ^[74], por lo que el efecto de la densificación es menos apreciable. Con este primer método, la diferencia en las densidades de las probetas sinterizadas y compactadas es lógica, pues con la sinterización se favorece la densificación. Sin embargo, en el caso del picnómetro, el resultado indica una mayor densidad en las probetas compactadas que en la sinterizada. Esto puede resultar contradictorio, pero basta darse cuenta que cada método proporciona una interpretación distinta de la densidad, puesto que cada uno utiliza en los cálculos un volumen de material distinto. Mientras que en el primer caso el volumen resulta de la medida directa de las dimensiones de la probeta, en el caso del picnómetro este volumen se obtiene como diferencia entre el volumen de la celdilla vacía y el de esta misma celdilla pero con la probeta en su interior. El picnómetro tiene en cuenta, por tanto, la porosidad abierta de las probetas y la densidad resultante proporciona un valor más próximo a la densidad teórica del material. Esto hace que la diferencia de los volúmenes mencionados ($V_{\text{celda vacía}} - V_{\text{celda+probeta}}$) sea menor para las probetas compactadas y, por tanto, su densidad mayor que en la sinterizada.

La estimación de la **porosidad** de los sustratos de Fe está basada en los datos de densidad anteriores y en las *Ecuaciones 3.4-3.6*. La densidad teórica del hierro empleada en los cálculos es $7,87 \text{ g/cm}^3$ ^[75]. Los valores medios de la porosidad obtenidos se recogen en la siguiente Tabla:

Tabla 9. Valores medios de porosidad total, porosidad cerrada y porosidad abierta de las probetas compactadas y de una de las probetas sinterizadas.

Probeta	P _{TOTAL} (%)	P _{CERRADA} (%)	P _{ABIERTA} (%)
Sinterizadas	6,19	5,01	1,19
Compactadas	7,0±0,2	0,28±0,06	6,8±0,2

Los resultados de la Tabla 9 muestran claramente el efecto del proceso de sinterización en la porosidad de la probeta sinterizada respecto de las compactadas. Para la probeta sinterizada, la porosidad es predominantemente cerrada y supone en torno a un 5% de la porosidad total existente (6,20%). Este predominio de la porosidad cerrada proporciona un sustrato más favorable a la hora de evaluar el ángulo de contacto, pues el material fundido se expandirá preferentemente por la superficie de la probeta en vez de tratar de penetrar al interior a través de la porosidad abierta, dado su menor porcentaje (1,19%). No existen, por tanto, o su presencia es muy baja, canales abiertos por los que pueda circular libremente el fundido al interior del sustrato, por lo que las probetas sinterizadas serán poco propicias para los ensayos de infiltración. Este efecto se incrementa si además la superficie exterior está desbastada y pulida, consiguiendo una mayor homogeneidad y menores imperfecciones.

En las probetas compactadas, la porosidad total es algo mayor que en la sinterizada, evidencia de una falta de densificación. Al contrario que en la sinterizada, aquí la porosidad abierta supone la mayoría de la porosidad total. Esto indica que la porosidad presente en las probetas compactadas está interconectada entre sí y es accesible desde la superficie, por lo que serán más propicias para evaluar la infiltración de la gota en el sustrato.

Si se analiza la diferencia en la porosidad abierta de ambos tipos de sustrato, se obtiene un valor indicativo de la influencia de la sinterización. La diferencia entre ambos valores indica que la porosidad abierta de las probetas compactadas es casi 6 veces más que la de la sinterizada.

En la Figura 27 se presentan gráficamente los resultados obtenidos en las medidas de densidad y porosidad de los sustratos de Fe:

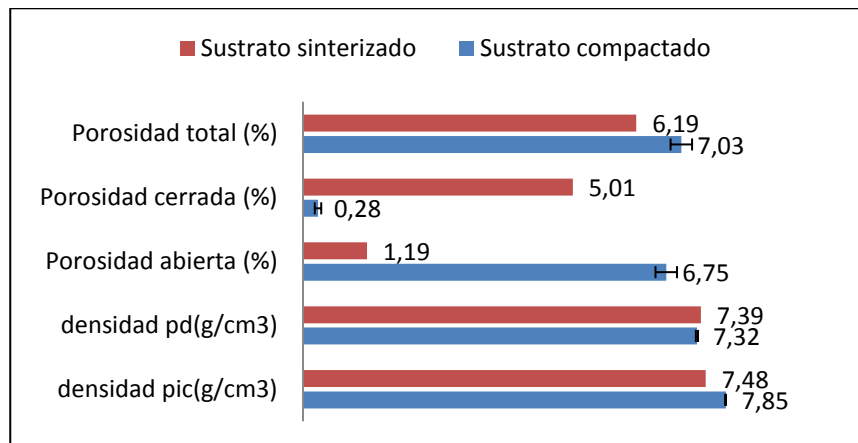


Figura 27. Valores de porosidad y densidad para los sustratos de Fe sinterizado y compactados.

4.1.2. Medidas de rugosidad

Para evaluar la rugosidad se realizaron tres medidas en la superficie de las probetas empleando para ello el rugosímetro. Para las probetas sinterizadas se realizó, previamente a la medida, un desbaste y un pulido de su superficie, mientras que las probetas en verde se evaluaron directamente tras el proceso de compactación, puesto que los objetivos para cada caso eran diferentes. Los resultados de rugosidad se muestran en la Figura 28, a través del promedio de las tres medidas de los parámetros Rz y Ra.

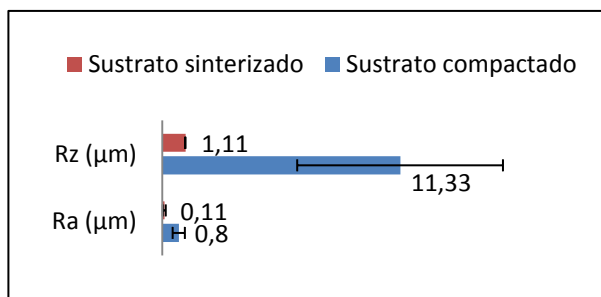
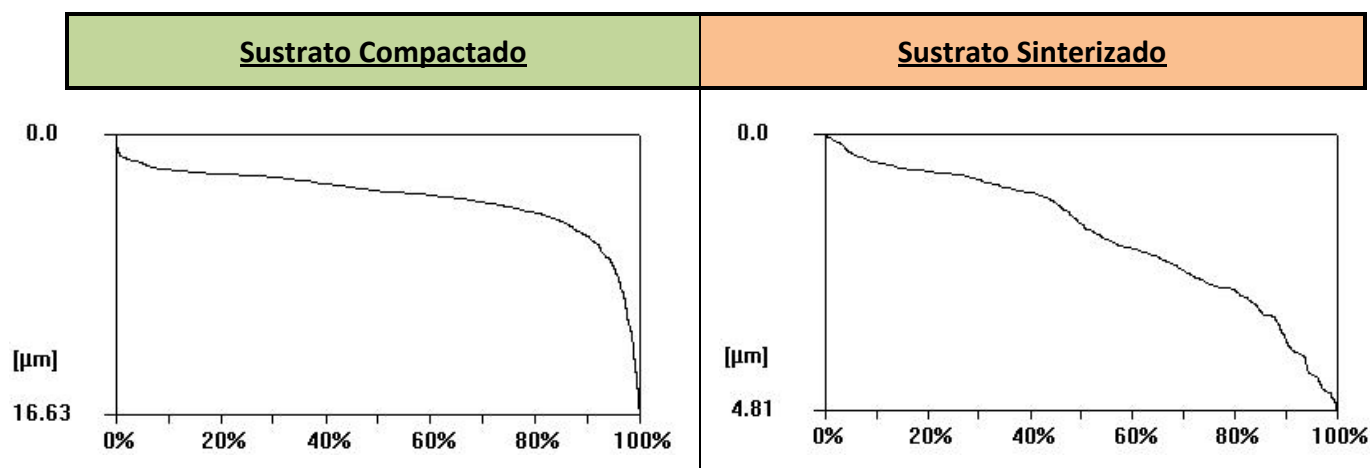


Figura 28. Representación gráfica de los valores de rugosidad para las probetas compactadas y sinterizadas.

Según la Figura 28, los valores característicos de la rugosidad son mayores en los sustratos compactados. Es importante mencionar que en los sustratos compactados existe una mayor dispersión de los datos: Rz varía entre 6,40 y 16,19 μm y el parámetro Ra desde 0,52 a 1,10 μm (ver Anexo III, Tabla 36). Sin embargo, en los sustratos sinterizados esta desviación es menor, oscilando entre 1,03-1,17 μm para Rz y entre 0,11-0,12 μm en Ra. La causa de esta diferente dispersión es que a través del desbaste y el pulido de los sustratos sinterizados se consigue una superficie más lisa y uniforme. La máxima altura del perfil, determinada por el parámetro Rz, indica que la máxima diferencia entre el pico más alto y el valle más profundo del sustrato es mayor en los sustratos compactados: 11,33 μm frente a 1,11 μm de los sinterizados. Este parámetro indica que en la superficie compactada existen picos y valles con una mayor altura o profundidad respectivamente, representativo de una superficie más rugosa. El parámetro Ra, que representa la desviación media del perfil, también es mayor en los sustratos compactados: 0,80 μm frente a 0,11 μm . Esto indica una mayor homogeneidad en la altura/profundidad de los picos/valles de la superficie sinterizada. Como era de esperar según los tratamientos realizados en unas y otras probetas (sinterización, desbaste y pulido frente a sólo compactación), ambos parámetros denotan una mayor rugosidad en la superficie del sustrato compactado.

Dos perfiles de rugosidad muy distintos pueden presentar valores de R_a similares; es por esto por lo que también se obtuvieron las distribuciones de la rugosidad mediante las curvas de Abbott-Firestone. Con estas gráficas podemos obtener información adicional que ayuda a diferenciar los perfiles, pues en ellas se representa la tasa o cantidad de material del perfil en función del nivel. Las curvas más representativas de cada tipo de sustrato se muestran en la Tabla 10:

Tabla 10. Curvas de Abbott-Firestone representativas de las medidas sobre el sustrato compactado y sinterizado. En el eje X se representa el nivel desde la superficie y en el eje Y la tasa de material.



En las curvas de Abbott-Firestone se observa una ligera diferencia en la tendencia que sigue cada una de ellas. Para el sustrato compactado, la curva tiene un perfil que desciende rápidamente al principio para valores del eje X entre 0 y 10%; sigue con una zona lineal de pendiente negativa y, al aproximarse al 90%, sufre un nuevo descenso repentino. Por el contrario, en las probetas sinterizadas la gráfica presenta una pendiente negativa similar durante todo el recorrido, con pequeñas variaciones pero sin llegar a distinguirse claramente zonas con distinta pendiente. Esta aparente linealidad en toda la curva indica que los desniveles (picos/valles) de la superficie sinterizada son semejantes en toda la longitud medida, es decir, los valores de Z_p y Z_v (*) son uniformes por lo que al aumentar la profundidad de evaluación, la tasa de material existente aumenta de forma proporcional. Si se aplica esta misma interpretación a las gráficas de las probetas compactadas, se concluye que los valores de Z_p y Z_v tienen una mayor dispersión, es decir, las rugosidades existentes en la superficie varían en altura y profundidad mucho más que en el caso de las probetas sinterizadas. Al ir aumentando la profundidad vemos cómo, tanto al comienzo de la gráfica como al final, la variación de tasa de material es pequeña en comparación con la profundidad descendida. Esto es debido a que para profundidades bajas (altas) existen picos (valles) aislados que contribuyen poco al aumento de la tasa de material, provocando las diferentes zonas de la curva.

Los valores mostrados en el eje Y de las gráficas (16,63 μm y 4,81 μm), representan la profundidad a la cual la tasa de material es del 100%. Para los sustratos compactados este valor se encuentra en el entorno de las 14 μm , mientras que para los sinterizados es de aproximadamente 4 μm . Esto da idea nuevamente de la mayor rugosidad presente en la superficie de los sustratos compactados.

(*) Z_p es la máxima altura de pico y Z_v la máxima profundidad de valle.

4.2. Estudio del ángulo de mojado

Los ensayos del ángulo de contacto se realizaron con dos propósitos principales. En primer lugar, ajustar el calentamiento del equipo y seleccionar un método de evaluación del ángulo de contacto a partir de los ensayos de las muestras patrón. En segundo lugar, estudiar el comportamiento de las aleaciones maestras X1 y X2 sobre el sustrato de Fe.

En general, la mojabilidad de una fase líquida está determinada por parámetros como la composición y superficie del sustrato, la atmósfera y la temperatura a la que ocurre el fenómeno. La morfología de la gota en la intercara y su expansión en la superficie también dependen de la compatibilidad química entre el sustrato y la gota, esto es, si el sistema es o no “inerte”.

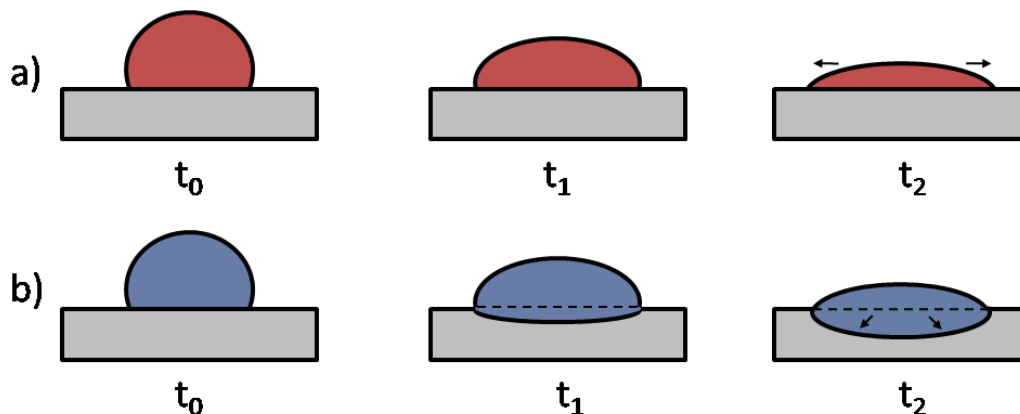


Figura 29. Modificaciones en la morfología de la gota en función del tiempo de mojado ($t_0 < t_1 < t_2$): a) cuando el metal líquido y el sustrato no interaccionan químicamente (sustrato inerte) y, b) cuando el sustrato se disuelve parcialmente en el metal líquido.

En la Figura 29 se muestra la diferente evolución de la gota cuando se utiliza un sistema inerte y un sistema en el que el sustrato puede disolverse progresivamente, según aumenta el tiempo de exposición. Esta evolución de la gota provoca la variación del ángulo de mojado en función del tipo de sistema en estudio. Para el caso a), la gota se expande en dirección horizontal sobre la superficie del sustrato. Para el caso b) la gota se expande horizontal y verticalmente. En este último caso, el ángulo de mojado suele disminuir al aumentar el tiempo de exposición, y la línea de contacto que define la intercara se desplaza hacia el interior del sustrato.

4.2.1. Mojado por metales puros

A. Ensayos del ángulo de contacto y selección del método de evaluación

Para las imágenes más representativas de cada ensayo con los metales puros se realizó una medida del ángulo de contacto utilizando los métodos de evaluación de la forma de la gota que proporciona el software del equipo, discutidos en el capítulo 3. En la mayoría de los ensayos existe una pequeña diferencia en el valor de θ entre ambos lados de la imagen debido al complejo sistema de alineamiento del porta-muestras.

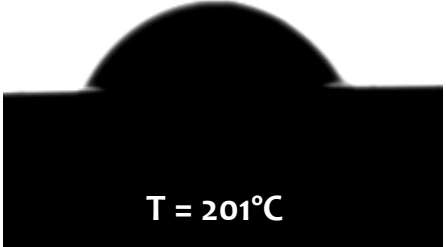
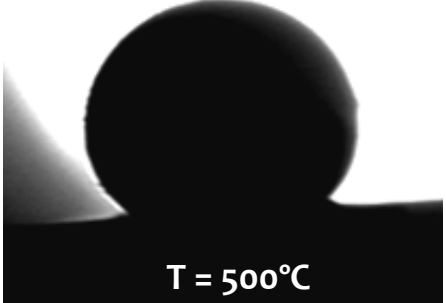
Estos métodos se presentan de forma esquemática en la Tabla 11:

Tabla 11. Métodos de evaluación del equipo, valores del ángulo de contacto (θ) admitidos, procedimiento de cálculo que utiliza el programa y resultado de cada uno de ellos. H y W representan la altura y anchura del rectángulo que contiene la gota, $\theta(L)$ es el ángulo de contacto a la izquierda de la imagen, $\theta(R)$ a la derecha y θ es el valor final, representativo del sistema.

Método de evaluación	Rangos de θ	Procedimiento de cálculo	Resultado
M1 = Método de la tangente 1	Todos	Derivada de la Ec. general de una sección cónica en la intersección de la línea de contorno con la línea base.	$\theta(L)$, $\theta(R)$, θ
M2 = Método de la tangente 2	Todos	Pendiente en la línea base mediante iteración de la función polinomial: $y=a+bx+cx^{0,5}+d/\ln(x)+e/x^2$.	$\theta(L)$, $\theta(R)$, θ
M3 = Método de la Altura/anchura	Todos	Relación entre altura y anchura del rectángulo que encierra el perfil, considerándolo como un segmento circular.	H, W, θ
M4 = Método de Young-Laplace	$>30^\circ$	Pendiente en el punto de triple fase ajustando el contorno con la Ec. de Young-Laplace.	θ
M5 = Método del Segmento circular	$<30^\circ$	Ajuste del contorno a la función de un segmento circular.	θ

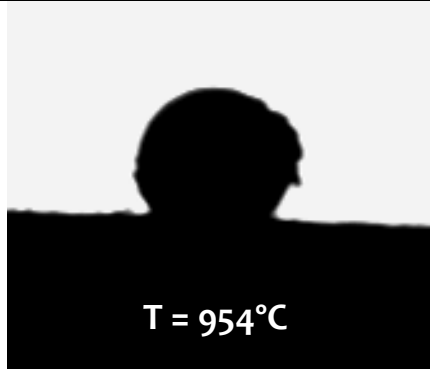
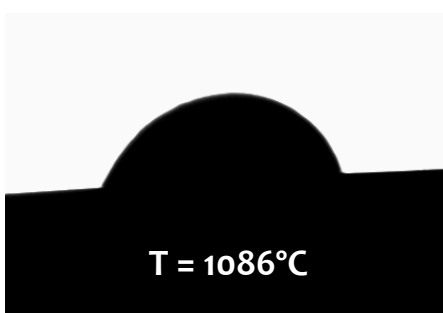
En la Tabla 12 y en la Tabla 13, figuran los valores de θ de las muestras patrón según estos métodos. Una imagen tras la fusión, a la temperatura indicada en la misma (según el termopar del porta-muestras), caracteriza el ensayo. El contenido de estas tablas se relaciona con el de la Tabla 6 del Apartado 3.2.4, en la que figura el procedimiento y las condiciones de cada ensayo. Esta información ayudará a seleccionar el método de evaluación del ángulo de contacto más conveniente.

Tabla 12. Relación de los ángulos de contacto en los metales puros para **baja** temperatura. Valores de θ según los diferentes métodos de evaluación, temperaturas de fusión teóricas y experimentales. En negrita figura el método considerado más apropiado para cada ensayo. Temperaturas de fusión teóricas recogidas de la Tabla 4, Capítulo 3.

Mat.	Imagen	Tª Fusión ($^\circ\text{C}$)	Método de evaluación (M1-M5)	Ángulo de mojado ($^\circ$)
Sn	 T = 201°C	<u>Teórica:</u> 231,9°C <u>Inicio formación de gota</u> T _P = 172°C T _H = 276°C	M1 $\theta(L) = 60,7^\circ$ $\theta(R) = 59,4^\circ$	$\theta = 60 \pm 0,7$
			M2 $\theta(L) = 73,1^\circ$ $\theta(R) = 55^\circ$	$\theta = 64 \pm 9$
			M3 H = 0,69 mm W = 2,24 mm	$\theta = 63$
			M4 -	$\theta = 62,8$
			M5 -	$\theta = 66,1$
Pb	 T = 500°C	<u>Teórica:</u> 327,4°C <u>Inicio formación de gota</u> T _P = 315°C T _H = 420°C	M1 $\theta(L) = 139,6^\circ$ $\theta(R) = 138,7^\circ$	$\theta = 139,2 \pm 0,5$
			M2 $\theta(L) = 137,2^\circ$ $\theta(R) = 139,5^\circ$	$\theta = 138,3 \pm 1,1$
			M3 H = 1,51 mm W = 1,73 mm	$\theta = 120,4$
			M4 -	$\theta = 129,6$
			M5 -	$\theta = \text{No Aplica}$

En los ensayos realizados sobre el sistema Fe-Zn, tanto para el Zn en lámina como en granalla, no se llegó a producir la fusión completa y la formación de la gota no tuvo lugar. La aparición de óxidos impide que el Zn adquiera una forma de gota reconocible por el programa de análisis, por lo que sus ensayos no se han incluido en estas tablas.

Tabla 13. Relación de los ángulos de contacto en los metales puros para *alta* temperatura. Valores de θ según los diferentes métodos de evaluación, temperaturas de fusión teóricas y experimentales. En **negrita** figura el método considerado más apropiado para cada ensayo. Temperaturas de fusión teóricas recogidas de la Tabla 4, Capítulo 3.

Mat.	Imagen	Tª Fusión (°C)	Método de evaluación (M1-M5)		Ángulo de mojado (°)
Ag		Teórica: 962°C Inicio formación de gota T _P = 953°C T _H = 1014°C	M1	$\theta(L) = 143,5^\circ$ $\theta(R) = 138,2^\circ$	$\theta = 140,9 \pm 2,7$
			M2	$\theta(L) = 68,5^\circ$ $\theta(R) = 59,1^\circ$	$\theta = 63,8 \pm 4,7$
			M3	H = 0,77 mm W = 0,82 mm	$\theta = 123,7$
			M4	-	$\theta = 119,3$
			M5	-	$\theta = \text{No Aplica}$
Cu		Teórica: 1083°C Inicio formación de gota T _P = 1084°C T _H = 1152°C	M1	$\theta(L) = 66,9^\circ$ $\theta(R) = 78,7^\circ$	$\theta = 72,8 \pm 5,9$
			M2	$\theta(L) = 62,2^\circ$ $\theta(R) = 79^\circ$	$\theta = 70,6 \pm 8,4$
			M3	H = 1,26 mm W = 3,44 mm	$\theta = 72,3$
			M4	-	$\theta = 72,5$
			M5	-	$\theta = 73,1$

Partiendo de esta información, y teniendo en cuenta que no existe un único método fiable, pueden compararse los 5 métodos de evaluación disponibles y seleccionar el que mejor se ajuste a nuestros ensayos. Se han tomado como referencia los valores del ángulo de contacto de la Tabla 14, obtenidos por varios autores en sistemas y condiciones semejantes. Atendiendo a esta comparación puede argumentarse que:

- El método de la tangente 2 (M2) es matemáticamente preciso, pero es sensible a distorsiones en la zona de contacto debido a contaminantes o irregularidades en la superficie de la muestra, como puede apreciarse en el ensayo de la plata.
- En el método de la altura/anchura (M3) las gotas se consideran simétricas, obteniéndose el mismo ángulo de contacto a ambos lados, incluso cuando existen diferencias apreciables entre ellos. Además no es adecuado para gotas dinámicas.
- El método del segmento circular (M5) es impreciso en el cálculo cuando el ángulo es mayor que 90°, obteniéndose valores de θ por encima de 360°, como por ejemplo en las gotas de Pb y Ag. Este método está especialmente diseñado para ángulos de contacto pequeños (menores de 30°).

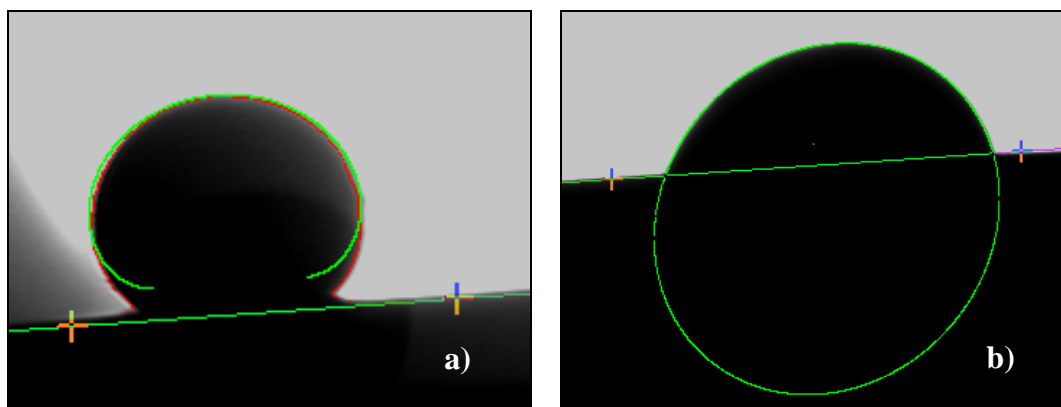


Figura 30. Ejemplos de ajuste con el programa de análisis. La posición de la línea base, definida mediante las dos cruces, influye de manera determinante en el resultado del ángulo de contacto:
a) Mal ajuste del perfil mediante el método del segmento circular (Ensayo Pb-Fe).
b) Buen ajuste del perfil mediante el método de la tangente 1 (Ensayo Cu-Fe).

Por lo tanto, los métodos más fiables considerando los ensayos realizados, son el método de la tangente 1 (M1) y el de Young-Laplace (M4). Este último es más complicado, pero también más exacto teóricamente y, aunque tiene la desventaja de asumir que la forma de la gota es simétrica, es frecuentemente empleado. Para contrarrestar esta deficiencia, se usará como referencia secundaria el método de la tangente 1.

En la Tabla 14 se presentan algunos valores del ángulo de contacto obtenidos por diversos autores en sistemas similares a los estudiados y bajo las condiciones indicadas.

Tabla 14. Valores experimentales del ángulo de contacto de algunos materiales líquidos sobre el Fe sólido y aleaciones de Fe, obtenidos bajo distintas condiciones por diferentes autores.

Gota/Sustrato	T (°C)	Atm.	θ (°)	Referencia
Sn/Fe	350	H ₂	43	Popel et al., 1971 ^[76]
	750	H ₂	38	
	420	Alto vacío	42	Harvey, 1965 ^[77]
Pb/Fe	350	H ₂	57	Popel et al., 1971 ^[76]
	750	H ₂	53	
	750	Ar-5%H ₂	53	Gómez-Moreno et al., 1982 ^[78]
	1000	Ar-5%H ₂	32	
	1000	H ₂	27	Eremenko y Lesnik, 1963 ^[79]
Ag/Fe	980	Ar+H ₂	40	Piqué et al., 1981 ^[80]
	1000	He	57-45-36 ^(*)	Tomsia et al., 1982 ^[81]
	≈962		70	Randall German, 1985 ^[82]
Ag/Fe ₃ Al	962-968	Vacío	80-25	Santella y Patterson, 1998 ^[83]
Ag/FeAl	968-987	Vacío	49-11	
Cu/Fe	≈1083		0 ^(†)	Randall German, 1985 ^[82]
Cu/Fe ₃ Al	1089-1092	Vacío	134-124	Santella y Patterson, 1998 ^[83]
Cu/FeAl	1082-1100	Vacío	136	

(*) Estos valores corresponden a tres tipos distintos de sustrato de Fe, con 1200, 60 y 5 ppm de oxígeno respectivamente.

(†) Considera $\theta=0^\circ$ porque el Cu infiltra completamente en el Fe.

Si se comparan los distintos valores del ángulo de contacto de la Tabla 14 y los obtenidos experimentalmente en la Tabla 12 y Tabla 13, se observa que existe cierta dispersión de los resultados. Para cada ensayo en particular se dan una o varias causas que justifican la diferencia entre los resultados, debido al gran número de variables que influyen en el proceso.

La interpretación las tablas anteriores conduce a las siguientes afirmaciones, clasificadas en función de las variables de influencia:

➤ **Atmósfera**

La atmósfera influye en el ángulo de contacto, modificándolo en función del gas presente durante el ensayo. Por ejemplo para el Sn, tras alcanzar aproximadamente los 235°C, el ángulo de contacto es de unos 62° bajo atmósfera de N₂, mientras que en alto vacío o en H₂ este valor ronda los 42°^[77], aunque a mayores temperaturas. Para el Pb a 1000°C, una atmósfera de Ar-5%H₂ da como resultado un ángulo de 32°^[78], mientras que con una atmósfera sólo de H₂ la medida es de 27°^[79].

➤ **Interacción Gota/Sustrato**

La pureza de la gota y del sustrato, junto con su compatibilidad química, también influyen en el ángulo de contacto. Por ejemplo, en el sistema Ag/Fe un incremento en la cantidad de oxígeno del sustrato de 5 a 1200 ppm provoca un incremento del ángulo de 36° a 57°^[81]. Esta circunstancia, junto con atmósferas y temperaturas de ensayo diferentes, hace que el ángulo del sistema Ag/Fe de la Tabla 13 sea muy distinto respecto a los valores de la Tabla 14: $\theta=120^\circ$ en N₂ a unos 970°C frente $\theta=40^\circ$ en Ar+H₂ a 980°C^[80], respectivamente.

El uso de distintos sustratos modifica el sistema y por tanto el ángulo de contacto varía. Este caso se refleja en la Tabla 14 para la muestra de Ag, en la que bajo similares condiciones de ensayo, el ángulo de contacto se altera en función del material soporte: para el sistema Ag/Fe es de 70°, para el Ag/Fe₃Al varía entre 80-25° y para el Ag/FeAl entre 49-11°^[82,83].

En el sistema Cu/Fe de la Tabla 14, el ángulo de 0° indica que la gota se infiltra completamente en el sólido. Según numerosos experimentos de mojabilidad, los sistemas que presentan un ángulo de contacto de 0° están acompañados de una penetración completa del líquido^[84]. Esto da como resultado valores tan dispares para el Cu como los medidos por German y Santella.

➤ **Temperatura**

Como norma general, al aumentar la temperatura a la que se mide el ángulo de contacto, éste disminuye. En el sistema Sn/Fe al aumentar la temperatura de 350°C a 750°C, el ángulo de contacto disminuye de 43° a 38°^[76]. Lo mismo ocurre en el Pb, donde a 350°C el ángulo es de 57°, a 750°C es 53°^[76] y a 1000°C disminuye hasta los 27°^[79] bajo la misma atmósfera.

En la Figura 31 se han recopilado algunos de los ángulos de contacto expuestos en la Tabla 14 junto con las medidas experimentales de θ realizadas sobre los mismos sistemas. Entre paréntesis figura la temperatura a la que se ha medido el ángulo de contacto en cada caso. Para todos los materiales ensayados, los ángulos de contacto obtenidos experimentalmente en este proyecto son mayores que los publicados por otros autores.

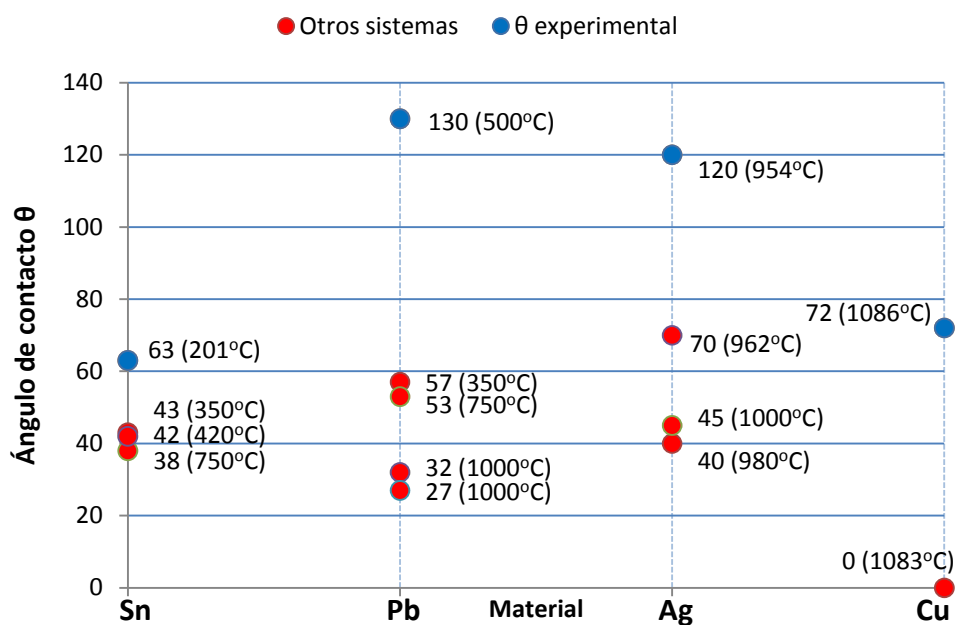


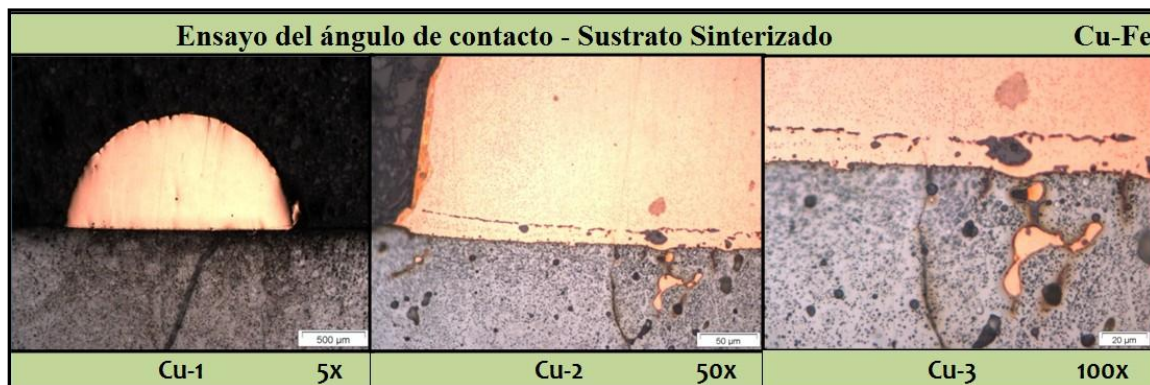
Figura 31. Valores experimentales de θ para el mojado de distintos materiales sobre sustratos de Fe.

B. Microscopía óptica

El Cu es un elemento formador de fase líquida ampliamente conocido y frecuentemente empleado para mejorar la sinterización en aceros de baja aleación, por ello se utilizará como referencia en la discusión del comportamiento de los candidatos a formadores de fase líquida.

En la Tabla 15 se presentan las imágenes del sistema Cu-Fe más representativas del ensayo del ángulo de contacto. Todas las imágenes han sido realizadas con el microscopio óptico a diferentes aumentos.

Tabla 15. Imágenes LOM del ensayo del ángulo de contacto para la muestra de Cu sobre Fe sinterizado.



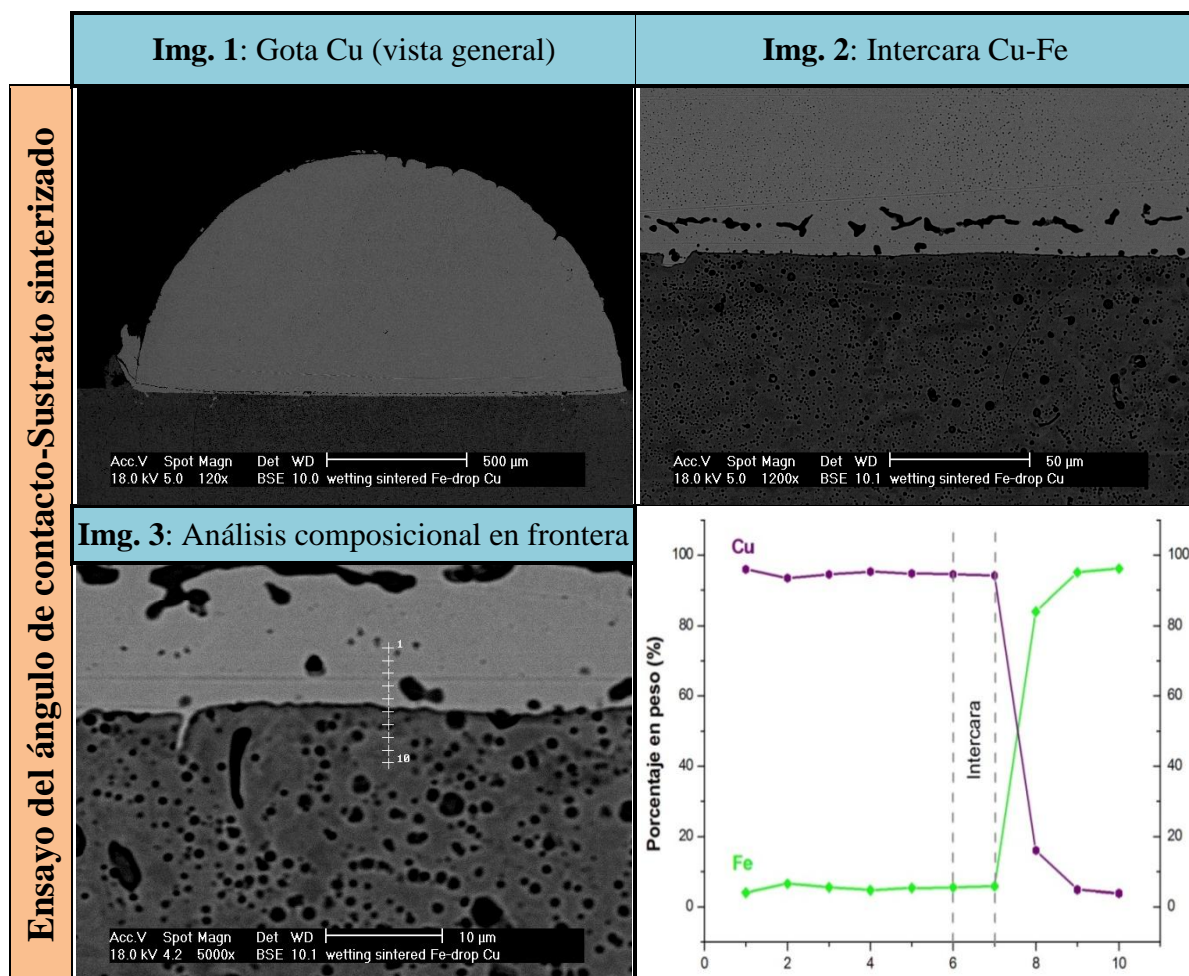
El sistema Cu-Fe se caracteriza por la formación de una fase líquida a 1083°C. A la vista de las imágenes de la Tabla 15, puede destacarse que, para el ensayo del ángulo de contacto del cobre sobre el sustrato de hierro sinterizado:

- La gota de Cu formada es homogénea, apreciándose nítidamente el límite entre gota y sustrato (Img. Cu-1). Esto indica que no se produce reacción química entre el Fe y el Cu, tan sólo pequeñas penetraciones de Cu y fenómenos de infiltración en las capas más superficiales del sustrato, pues ambas fases quedan claramente diferenciadas.
- La expansión de la gota sobre la superficie sinterizada es baja, con un ángulo de contacto elevado, en torno a los 70°, lo cual denota una baja mojabilidad para las condiciones del ensayo estudiadas.
- En la zona de la gota que limita con la superficie del sustrato, se aprecia una hilera de puntos con tonalidad oscura que recorre la gota de un extremo a otro (Imgs. Cu-2 y Cu-3). Existen dos posibles explicaciones para este efecto: por un lado, estos puntos pueden considerarse poros que han quedado ocluidos durante la solidificación del sistema y, por otro, pueden representar gases provenientes de la desoxidación del Fe durante el calentamiento.

C. Microscopía electrónica de barrido

Al igual que en el caso de la microscopía óptica, sólo se analizó mediante microscopía electrónica de barrido el sistema Cu-Fe. En la Tabla 16 se presentan las imágenes realizadas mediante SEM sobre las muestras de Cu en el ensayo del ángulo de contacto. En algunas imágenes se especifican las regiones (puntos, líneas, áreas) características del sistema en las que se han realizado análisis composicionales, cuyos resultados se presentan también en este punto.

Tabla 16. Imágenes SEM del sistema Cu-Fe para el ensayo del ángulo de contacto. En la gráfica se representa la evolución del porcentaje en peso de Cu y Fe en la frontera gota-sustrato del sistema Cu-Fe sinterizado. Los 10 puntos marcados se corresponden con el análisis de la Img. 3 (izquierda). Separación entre puntos $\approx 1 \mu\text{m}$.



En el análisis mediante SEM se aprecia nuevamente la hilera de zonas oscuras que se extiende por toda la base de la gota de Cu (Img. 2, Tabla 16). Las fases de Fe y de Cu quedan claramente diferenciadas, limitándose su interacción a las capas colindantes a la intercara.

Para comprobar el grado de difusión del cobre en el hierro se realizó un análisis en la intercara gota-sustrato. Para este análisis, cuya posición exacta se detalla en la Img. 3, se tomaron 10 puntos, separados entre sí aproximadamente $1 \mu\text{m}$, y se determinó la composición existente en cada uno de ellos para estimar su evolución a través de la frontera. Los resultados de este análisis se han representado en la gráfica de la Tabla 16, donde se aprecia el cambio brusco de composición desde el punto 7 al punto 10: para el Fe del 6% al 96% y para el Cu del 94% al 4%. Si se considera que la frontera gota-sustrato queda aproximadamente en el punto 6 del análisis y se observan los porcentajes del Cu en los sucesivos puntos, se concluye

que no existe en la medida evidencia de la interdifusión Cu-Fe. Más allá de las 4 μm desde la frontera la cantidad de Cu detectada es muy pequeña.

La superficie lisa, continua y sin protuberancias que presenta la gota puede ser indicativo del apropiado carácter reductor de la atmósfera empleada para este sistema.

D. Evolución del ángulo de contacto

Un último aspecto a resaltar es la influencia del tiempo en el ángulo de contacto. La evolución del mojado de la Figura 32 muestra el tiempo necesario para alcanzar un valor estacionario del ángulo de contacto. En el caso del Cu, la evolución de la gota durante los 10 primeros segundos es muy rápida, pasando de 79° en el instante inicial, a 70° en $t=10$ s. Conforme avanza el tiempo y aumenta la temperatura el ángulo de contacto se estabiliza en un valor alrededor de los $70,5^\circ$ (según el método de Young-Laplace). Como no se produce interacción entre gota y sustrato, la variación del ángulo una vez transcurridos los instantes posteriores a la fusión, es muy pequeña. Aunque en este caso la temperatura se ha ido aumentando tras la fusión, es de esperar que, a temperatura constante, la variación del ángulo de contacto sea también reducida.

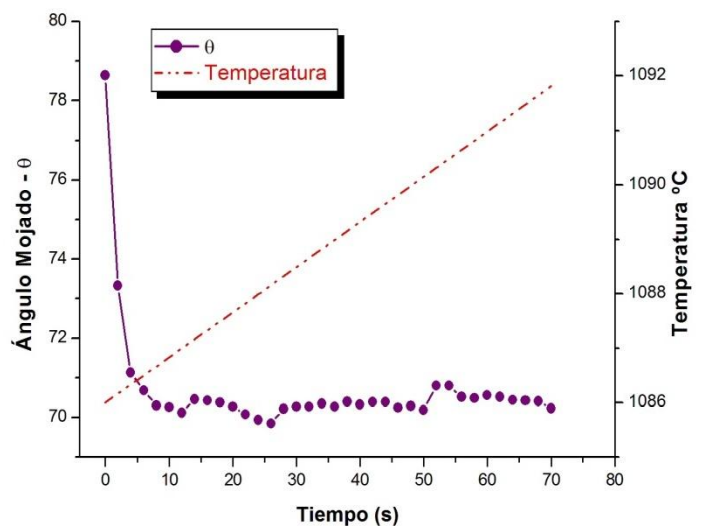


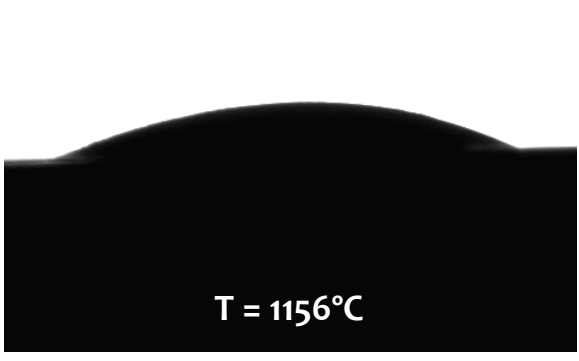
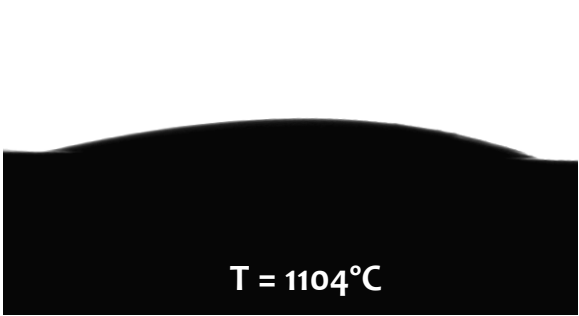
Figura 32. Variación del ángulo de mojado del Cu sobre Fe sinterizado en función del tiempo y la temperatura. Áng. Contacto: $\theta_\infty \approx 70,5^\circ$ (Young-Laplace).

4.2.2. Mojado de los prototipos de aleaciones maestras

A. Ensayos del ángulo de contacto

Atendiendo a los métodos de evaluación del ángulo de contacto seleccionados anteriormente, se realizaron los ensayos de las muestras de X1 y X2 sobre los sustratos de Fe sinterizado. Las gotas formadas durante dichos ensayos junto con sus medidas del ángulo de contacto, se presentan en la Tabla 17.

Tabla 17. Relación de los ángulos de contacto para las gotas formadas de X1 y X2.

Mat.	Imagen	Tª Fusión (°C)	$\theta_{exp.}$ (°)
X1	 T = 1156°C	<u>Teórica:</u> 1052-1121°C <u>Experimental</u> <u>Inicio formación gota:</u> $T_P = 1098^\circ\text{C}$ $T_H = 1171^\circ\text{C}$ <u>Fin formación gota:</u> $T_P = 1156^\circ\text{C}$ $T_H = 1253^\circ\text{C}$	<u>Mét. tangente 1</u> $\theta(L) = 27,1$ $\theta(R) = 36,7$ $\theta = 31,9 \pm 4,8$ <u>Mét. Young-Laplace</u> $\theta = 23,6$
X2	 T = 1104°C Ensayo en atmósfera de N ₂ -10 H ₂	<u>Teórica:</u> 1028-1072°C <u>Experimental</u> <u>Inicio formación gota:</u> $T_P = 1097^\circ\text{C}$ $T_H = 1179^\circ\text{C}$ <u>Fin formación gota:</u> $T_P = 1114^\circ\text{C}$ $T_H = 1193^\circ\text{C}$	<u>Mét. tangente 1</u> (*) $\theta(L) = 18,7$ $\theta(R) = 30,7$ $\theta = 24,7 \pm 6$ <u>Mét. Young-Laplace</u> $\theta = 12,6$

Se observa una primera diferencia en el proceso de fusión de las muestras de X1 y X2 respecto a los empleados en la calibración térmica del equipo. En los metales puros, la transición de sólido a líquido se produce rápidamente. Tras los primeros cambios significativos en el perfil de la muestra, el cambio de estado tiene lugar en un corto intervalo de tiempo (aprox. 30 segundos). Por el contrario, para las aleaciones X1 y X2 este cambio es progresivo, obteniéndose distintas medidas del ángulo en función del tiempo. Esto es debido a que los materiales puros tienen un único punto de fusión, mientras que en las aleaciones X1 y X2 las distintas fases presentes funden gradualmente en un intervalo de temperaturas, ralentizando el proceso de formación de la gota.

El mojado de las muestras X1 y X2 sobre el Fe sinterizado es, a juzgar por los resultados, mejor que en el caso del Cu (y de cualquiera del resto de metales puros ensayados). Esto se ajusta con los trabajos previos, según los cuales un sustrato metálico experimentará un mejor mojado si el metal líquido tiene una cierta solubilidad o reactividad con el sustrato [85,86]. Ambas aleaciones funden lentamente, produciéndose cambios algo más rápidos a

(*) La gran diferencia existente entre el ángulo de contacto medido a la izquierda y a la derecha de la gota es debida a la excesiva inclinación del porta-muestras durante este ensayo.

determinadas temperaturas. El ángulo de contacto medido según el método de Young-Laplace es menor para la muestra de X2, 13° frente a los 24° de la muestra de X1. Este resultado es indicativo de una mejor mojabilidad de la muestra X2.

La Figura 33 muestra cómo la fase líquida X2, con una composición algo más compleja, presenta una propagación y expansión mucho más rápida y un mojado más efectivo que la X1. Puesto que la única diferencia entre ambos ensayos reside en la composición de la muestra, este resultado sugiere que la presencia de Ni tiene un efecto favorable en el mojado. En este caso, el contenido en Ni mejora la disolución del sustrato de hierro en la fase líquida.

En la Figura 34 se ha representado la variación del ángulo de contacto de la aleación X2 a lo largo del tiempo y bajo condiciones de temperatura constante de 1120°C. Se aprecia que el valor del ángulo de mojado permanece constante durante el rango de tiempo mostrado, una vez formada y estabilizada la gota.

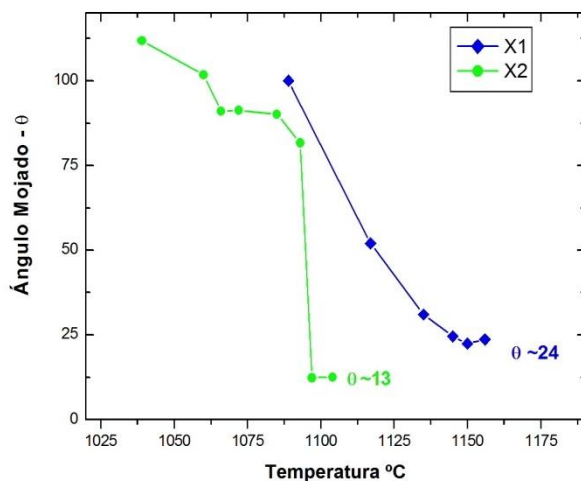


Figura 33. Variación del ángulo de mojado de las aleaciones X1 y X2 sobre Fe sinterizado en función de la temperatura. Valores obtenidos con el método de Young-Laplace (M4).

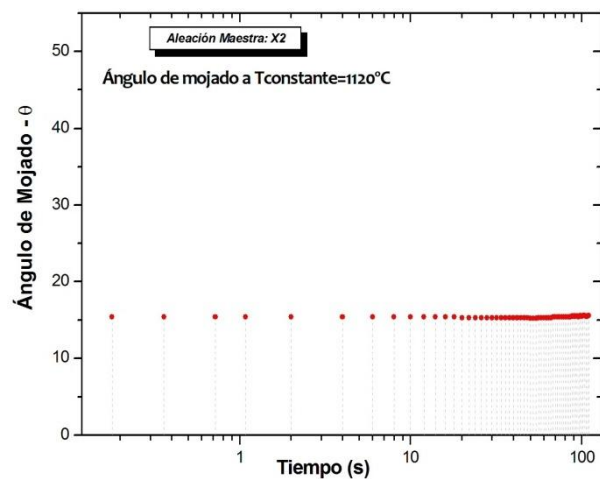


Figura 34. Variación del ángulo de mojado de la aleación X2 sobre Fe sinterizado en función del tiempo y a temperatura constante de 1120°C.

B. Microscopía óptica

A continuación se presentan las imágenes de los sistemas X1-Fe y X2-Fe más representativas de los ensayos del ángulo de contacto. Todas las imágenes han sido realizadas con el microscopio óptico a diferentes aumentos.

El comportamiento de las aleaciones maestras X1 y X2 es más complicado que el del Cu, debido fundamentalmente a los distintos elementos presentes y a su variable solubilidad en el sustrato de Fe. En la Tabla 18 y Tabla 19 se observa la existencia de interacción entre la gota y el sustrato de Fe, debido a posibles reacciones de difusión local o de disolución-precipitación. Cuando se producen interacciones entre las fases del sistema, el punto triple (punto de concurrencia entre sólido, líquido y gas) sufre desplazamientos para alcanzar el equilibrio. Este efecto será más notable en los ensayos de infiltración, puesto que al existir más porosidad habrá mayor superficie de contacto entre gota y sustrato.

También se debe mencionar que, para este caso en particular, el sistema X1-Fe tuvo un tiempo reducido de estabilización a la temperatura de 1120°C (menos de 30 minutos). Esto es

importante puesto que influye en la interacción entre gota y sustrato, debido a que una mayor temperatura y un mayor tiempo de estabilización en el horno favorecen el avance del sistema hacia el equilibrio estable.

Tabla 18. Imágenes LOM del ensayo del ángulo de contacto para la aleación maestra X1.

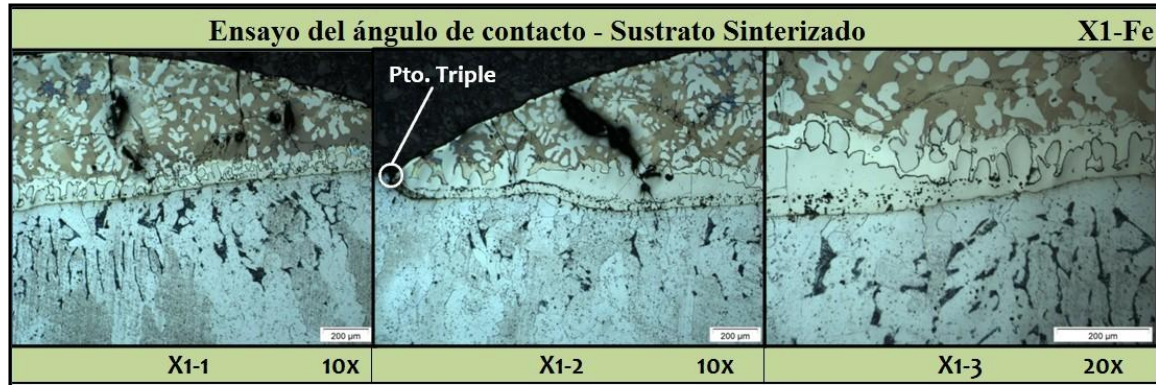


Tabla 19. Imágenes LOM del ensayo del ángulo de contacto para la aleación maestra X2.



Para la aleación X1 se ha producido una solidificación con una estructura tipo eutéctica en la que se distinguen dos fases: una oscura, y otra más clara con menor contenido en Si pero mayor cantidad de Mn (según análisis EDS).

En la aleación X2 ocurre algo similar (Tabla 19). De nuevo se aprecia la existencia de interacción entre gota y sustrato e, igual que para la aleación X1, existen grietas en la zona de la gota. Las diferencias en el coeficiente de expansión térmica entre la gota y el sustrato, así como la contracción por solidificación, son la causa de estas grietas radiales en la gota de ambos sistemas.

En los dos casos hay una intercara que marca el límite entre gota y sustrato, y en ella se distingue una franja con tonalidad más clara para la aleación X1 y más oscura para la X2. Ambas franjas se corresponden con la disolución del sustrato en la fase líquida.

Por último, tanto en X1 como en X2 se detecta un “cinturón” de porosidad en la zona de unión entre el líquido y el sustrato, semejante a lo que ocurría en el caso del Cu. Sin embargo, para los sistemas formados a partir de una gota con múltiples componentes, esta porosidad es, probablemente, consecuencia del efecto Kirkendall. Si la difusión está gobernada por el mecanismo de vacantes, y la velocidad de difusión de las distintas especies en la frontera es diferente, el flujo de vacantes no se compensa y las vacantes que quedan a un lado de la frontera se condensarán formando esos pequeños poros. A su vez, este movimiento suele causar que la posición física de la interfase se desplace respecto a su posición original ^[87].

C. *Microscopía electrónica de barrido*

A continuación se presentan las imágenes realizadas mediante SEM sobre los sistemas X1-Fe y X2-Fe para el ensayo del ángulo de contacto. En las imágenes se especifican las regiones (puntos, líneas, áreas) características de las muestras en las que se han realizado análisis composicionales, cuyos resultados se presentan también en este punto.

➤ **Sistema X1-Fe:**

El ensayo del ángulo de contacto para la aleación X1 se realizó bajo un elevado flujo de N_2-H_2 , por lo que la gota resultante quedó perfectamente definida y sin presencia de óxidos, como puede apreciarse en la Img. 1 de la Tabla 20. En esta imagen se midió el diámetro de la gota (d) y la altura desde la parte superior de la gota hasta las dos posiciones marcadas en la figura: la intercara gota-sustrato antes del ensayo (h_1) y la intercara aparente gota-sustrato tras el ensayo (h_2). El resultado de estas medidas fue el siguiente:

Diámetro (d) = 3,73 mm

$h_1 = 517 \mu m$

$h_2 = 730 \mu m$

$h_2 - h_1 = 213 \mu m$

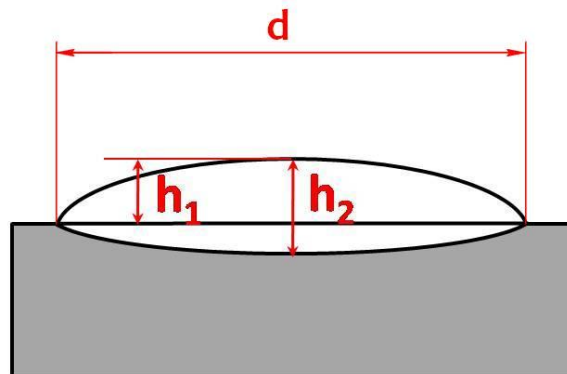
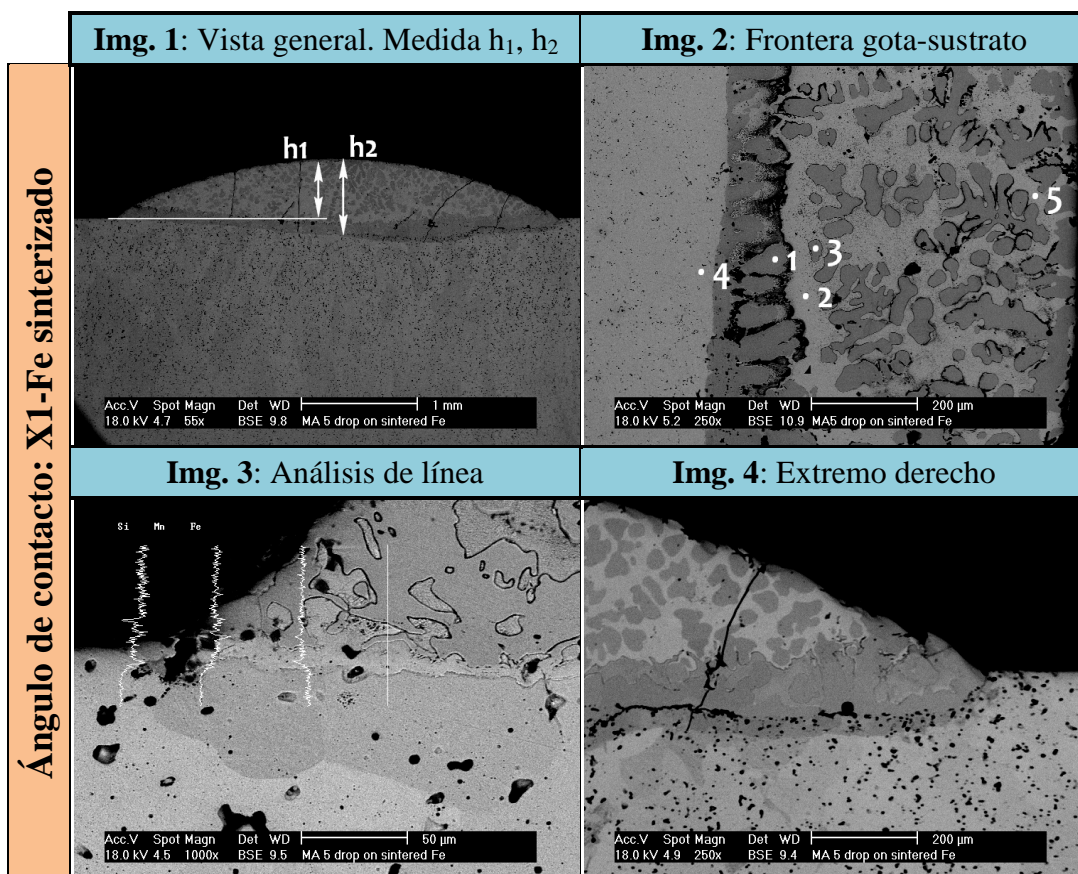


Figura 35. Sección del conjunto gota-sustrato y representación esquemática del diámetro y las alturas medidas en la gota durante el proceso de disolución del sustrato en la fase líquida.

Las reacciones entre gota y sustrato provocan un desplazamiento de la intercara respecto a su posición inicial. Este desplazamiento viene dado aproximadamente por la diferencia entre h_2 y h_1 , que en este caso es de $213 \mu m$. Esta distancia hubiera sido mayor de permanecer el sistema durante más tiempo a $1120^\circ C$, puesto que se hubieran favorecido los fenómenos de disolución.

Tabla 20. Imágenes SEM del sistema X1-Fe para el ensayo del ángulo de contacto.



En la gota de X1 se distinguen tres zonas, dependientes de las distancias de difusión de los elementos de aleación: **a)** la fase en la parte exterior de la gota (Tabla 20, punto 5), **b)** la fase que limita con la probeta de Fe (Tabla 20, punto 1) y **c)** la fase más clara correspondiente a la probeta de Fe (Tabla 20, punto 4). Para distinguir cualitativamente la composición de estas fases se analizaron las zonas numeradas en la Img. 2 de la Tabla 20, resultando:

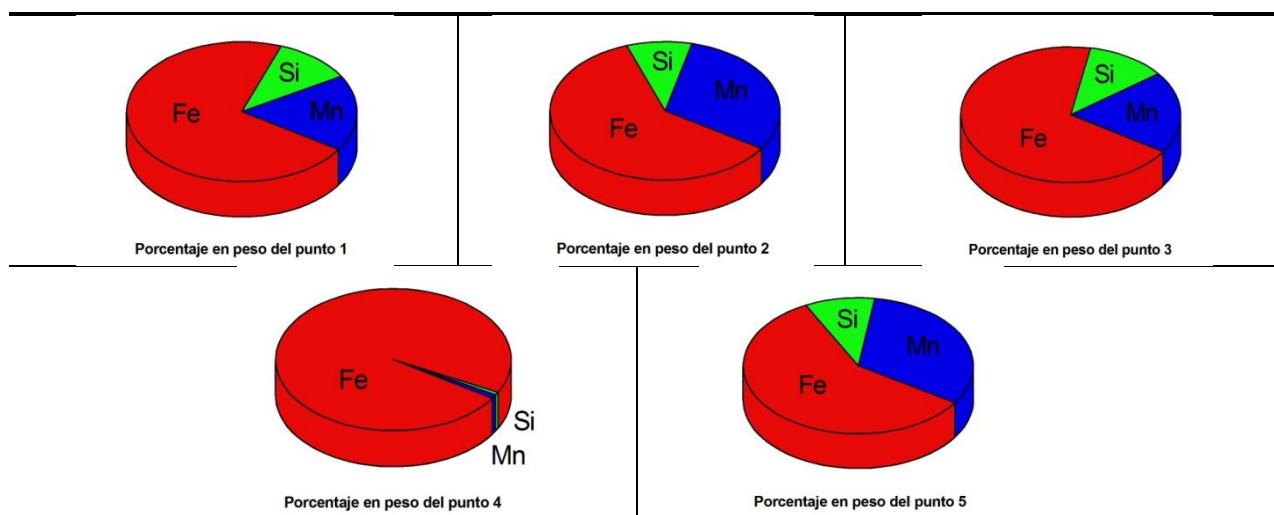


Figura 36. Porcentajes en peso de Fe, Si y Mn en los 5 puntos marcados de la Img. 2 de la Tabla 20 para el sistema X1-Fe en el ensayo del ángulo de contacto. Los valores numéricos de los porcentajes han sido omitidos según cláusula de confidencialidad.

Las zonas claras (Tabla 20, Img. 2, puntos 2 y 5) representan fases que contienen un mayor porcentaje de Mn frente a las zonas más oscuras (Tabla 20, Img. 2, puntos 1 y 3). Si se comparan los porcentajes iniciales de cada elemento en la muestra con los obtenidos en la Figura 36, se observa que la movilidad del Mn es mayor que la del Si. Los granos de tonalidad más oscura tienen un mayor porcentaje en Si, aunque su variación en la gota es de sólo el 3%. La fase formada en la intercara es resultado de la reacción entre la gota y el sustrato. El punto 4 (Tabla 20, Img. 2) es básicamente el sustrato de Fe con una mínima cantidad de Mn y Si que ha difundido en su interior.

En el análisis de línea realizado en la Img. 3 de la Tabla 20 puede identificarse el punto a partir del cual las cantidades de Mn y Si disminuyen considerablemente y la de Fe aumenta. Este punto marca el límite de reacción entre las fases y define la intercara que las separa.

En la Img. 4 de la Tabla 20, se aprecian claramente las grietas de contracción durante la solidificación y la porosidad en la intercara consecuencia del efecto Kinkerdall.

En la Figura 37 se muestra otra posible forma de estimar el ángulo de contacto. A partir del punto triple situado en el extremo de la gota, pueden obtenerse las longitudes indicadas empleando el microscopio electrónico de barrido y con ellas, el valor de α . Aproximando el extremo de la gota a un triángulo rectángulo, se obtiene que:

$$\tan \alpha = \frac{233 \mu m}{380 \mu m} \Rightarrow \alpha = 31'52''$$

La diferencia entre este valor y el obtenido con el equipo del ángulo de contacto ($\theta=23,6^\circ$), radica básicamente en la temperatura a la cual se ha medido cada uno de ellos. En este caso, la medida del ángulo se realiza a temperatura ambiente, una vez que la gota se ha enfriado y contraído. Sin embargo, el equipo del ángulo de contacto realiza la medida a una temperatura de 1120°C, cuando la gota se encuentra en estado líquido, proporcionando una medida más fiable.

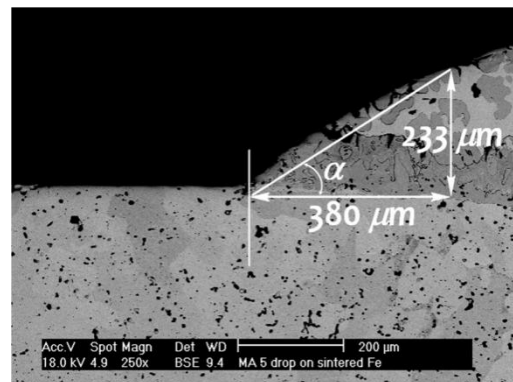
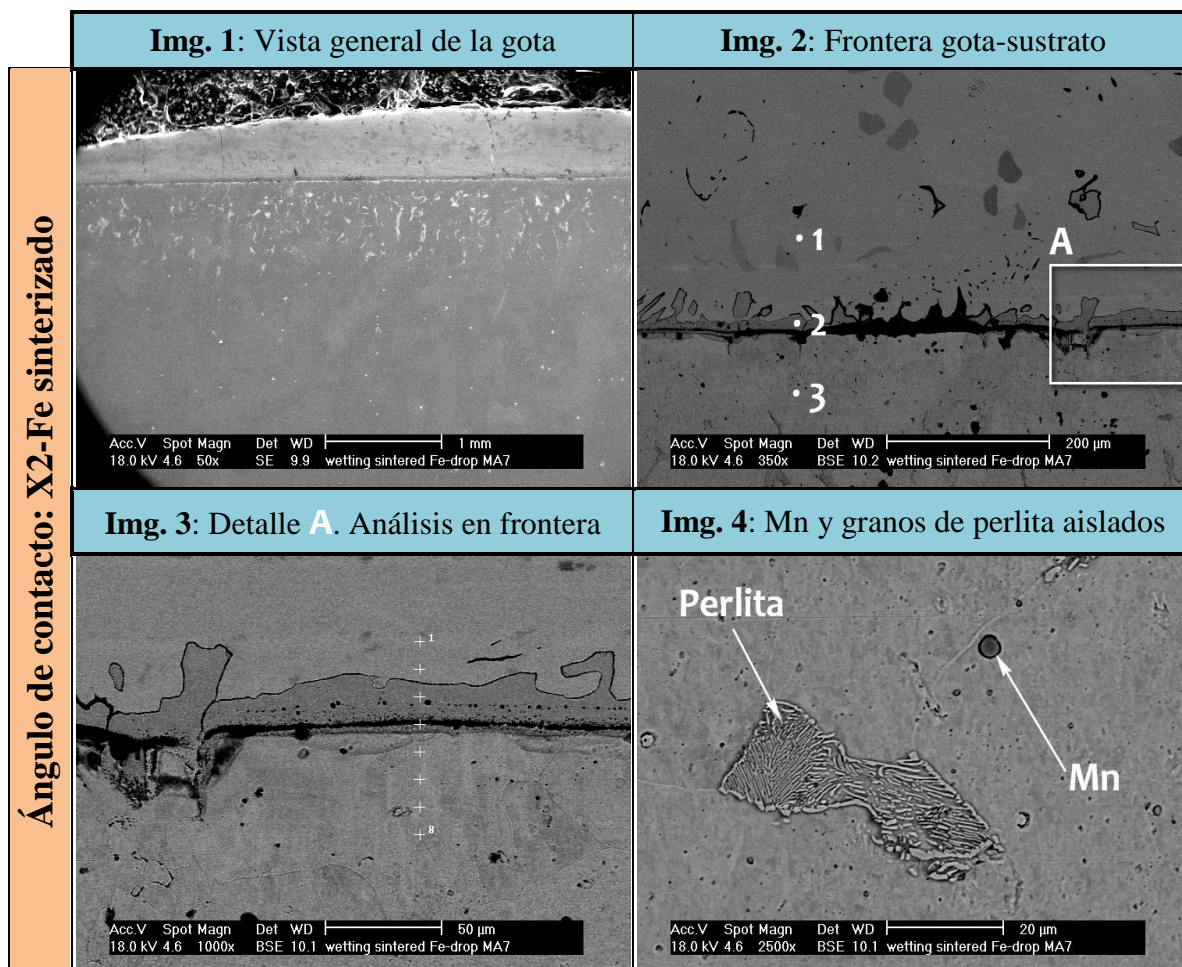


Figura 37. Medida del ángulo de contacto empleando el microscopio, una vez enfriada la gota.

➤ Sistema X2-Fe:

Para el ensayo del ángulo de contacto sobre el sistema X2-Fe se tomaron las imágenes recogidas en la Tabla 21.

Tabla 21. Imágenes SEM del sistema X2-Fe para el ensayo del ángulo de contacto.



Los análisis composicionales realizados en los puntos 1, 2 y 3 de la Img. 2 (Tabla 21) y en los puntos marcados en la Img. 3 (Tabla 21) revelan que el elemento que presenta una mayor difusión es el C. Evidencia de esta afirmación es la existencia de granos aislados de perlita (Tabla 21, Img. 4) en la zona del sustrato próxima a la intercara. Estas zonas de perlita, por el contrario, carecen de Ni, Mn o Si.

Al igual que en la gota de X1, el Mn sublima durante el ensayo y, aunque el sustrato haya sido sinterizado previamente, el Mn logra penetrar en él, llegando a detectarse a aproximadamente 2 mm de profundidad. Parte del Mn se condensa en poros como el marcado en la Img. 4, situado a unas 225 µm de la intercara.

En el análisis por puntos realizado en la frontera (Tabla 21, Img. 3) y representado en la Figura 38, se observa la evolución del porcentaje en peso de los componentes del sistema. El Ni es el elemento que menos varía, al tener una velocidad de difusión menor que el resto. Sin embargo, el Mn sufre una disminución porcentual desde el 22% al 2% en apenas 50 µm, favorecida por la sublimación de este elemento durante el ensayo.

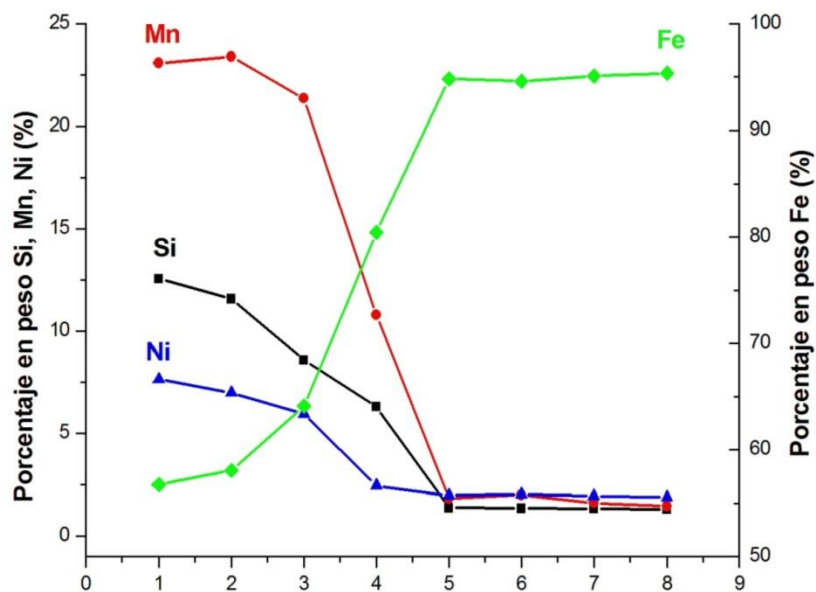


Figura 38. Evolución del porcentaje en peso de los elementos Mn, Si, Ni y Fe en la línea analizada del sistema X2-Fe sinterizado.


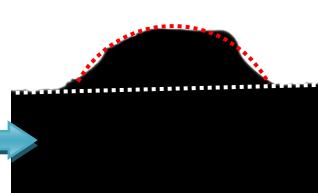

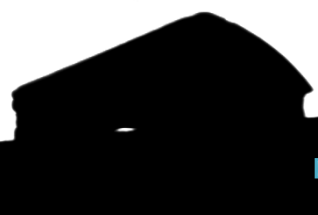
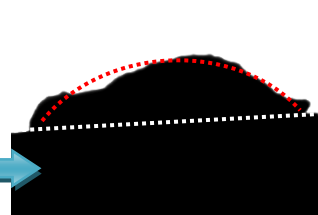
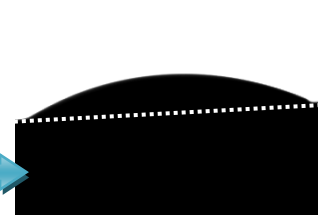

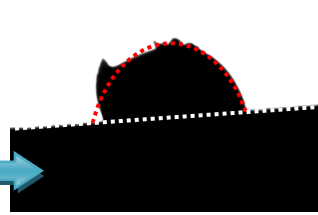

Los análisis de la gota de X2 muestran que el contenido de Ni en el sustrato es casi despreciable, debido a la baja difusividad del Ni en el Fe. Sin embargo, sí se distinguen zonas con una elevada concentración de Mn y Si, correspondientes con poros del sustrato que han sido ocupados por la fase líquida.

4.3. Estudio de la infiltración

A. Ensayos de infiltración

Para analizar la infiltración se ensayaron muestras de Cu y de las aleaciones X1 y X2 sobre probetas de Fe en verde, siguiendo el mismo procedimiento que en ensayos anteriores. La evolución de la infiltración se presenta en la Tabla 22.

Tabla 22. Imágenes de los ensayos de infiltración para las muestras de Cu, X1 y X2. Bajo ellas figuran las temperaturas del porta-muestras y del horno, así como el volumen aproximado ^(*) de la muestra y el tiempo desde el comienzo del ensayo.

		Estado inicial	Estado intermedio	Estado final
Muestra	Cu	 <p> $T_P = 610^{\circ}\text{C}$, $T_H = 698^{\circ}\text{C}$ $t = 58 \text{ min}$ </p>	 <p> $T_P = 1085^{\circ}\text{C}$, $T_H = 1163^{\circ}\text{C}$ Volumen $\approx 15\mu\text{m}^3$ $t = 134 \text{ min}$ </p>	 <p> $T_P = 1089^{\circ}\text{C}$, $T_H = 1169^{\circ}\text{C}$ Volumen $= 4,34\mu\text{m}^3$ $t = 141 \text{ min}$ </p>
	X1	 <p> $T_P = 470^{\circ}\text{C}$, $T_H = 595^{\circ}\text{C}$ $t = 45 \text{ min}$ </p>	 <p> $T_P = 1141^{\circ}\text{C}$, $T_H = 1228^{\circ}\text{C}$ Volumen $\approx 37\mu\text{m}^3$ $t = 146 \text{ min}$ </p>	 <p> $T_P = 1201^{\circ}\text{C}$, $T_H = 1270^{\circ}\text{C}$ Volumen $= 30,23\mu\text{m}^3$ $t = 158 \text{ min}$ </p>
	X2	 <p> $T_P = 956^{\circ}\text{C}$, $T_H = 1033^{\circ}\text{C}$ $t = 95 \text{ min}$ </p>	 <p> $T_P = 1128^{\circ}\text{C}$, $T_H = 1210^{\circ}\text{C}$ Volumen $\approx 16\mu\text{m}^3$ $t = 130 \text{ min}$ </p>	 <p> $T_P = 1182^{\circ}\text{C}$, $T_H = 1262^{\circ}\text{C}$ Volumen $= 3,54\mu\text{m}^3$ $t = 140 \text{ min}$ </p>

En la Tabla 22 pueden apreciarse distintas imágenes de las muestras durante el ensayo de infiltración. En ellas se presentan las temperaturas T_P y T_H que caracterizan la imagen, la estimación del volumen que proporciona el software del equipo y el tiempo transcurrido desde el comienzo del ensayo.

^(*) Para el cálculo del volumen de la gota, el programa considera el volumen del elipsoide definido por el perfil de la gota y delimitado por el plano horizontal que contiene a la línea base. En función de la forma del perfil, la estimación será más o menos precisa.

El cálculo del volumen de la gota suele ser la principal fuente de error en los ensayos del ángulo de contacto ^[88], pero en este caso es útil para determinar la evolución de la infiltración. El software del equipo permite, a partir de la imagen capturada, obtener una aproximación del volumen de la gota. La precisión de la estimación depende de la forma del perfil, por lo que sólo se calculó para los estados intermedio y final de la Tabla 22. En el estado intermedio se ha marcado en rojo el perfil aproximado de la gota empleado en el cálculo y, en blanco, la línea base.

Atendiendo a los cálculos del volumen, la muestra de Cu se infiltra aproximadamente en un 90%. Bajo el microscopio se comprobará que la infiltración es prácticamente total y que la curvatura visible en la imagen puede ser debida al hinchamiento que provoca el Cu en el esqueleto del Fe. En el proceso de infiltración del Cu, la expansión de la gota sobre la superficie del Fe se produce rápidamente, una vez se ha producido la fusión. El Cu fundido penetra a través de los capilares y la porosidad abierta de la probeta de Fe hasta desaparecer completamente en su interior.

Considerando la evolución del volumen de gota y la serie de imágenes de la Tabla 22, las muestras de X1 y X2 presentan un elevado porcentaje de infiltración. Para la muestra de X1 ronda el 60% del volumen inicial, mientras que en la muestra de X2 se estima que se ha infiltrado en torno a un 80%.

Transcurridos aproximadamente 150 minutos desde el comienzo del ensayo, se midió el ángulo de contacto de las gotas infiltradas y se comparó con el obtenido en los ensayos sobre las probetas sinterizadas para observar la influencia que la porosidad y la rugosidad del sustrato tienen en el ángulo de contacto, θ .

Tabla 23. Valores de θ de los ensayos del ángulo de contacto y de infiltración para las muestras de Cu, X1 y X2.

	Ensayo ángulo de contacto ^(*)	Ensayo infiltración
Cu	$\theta \approx 72^\circ$	$\theta \approx 5^\circ$
X1	$\theta \approx 24^\circ$	$\theta \approx 23^\circ$
X2	$\theta \approx 13^\circ$	$\theta \approx 12^\circ$

Según observaciones experimentales, en sistemas con un buen mojado, el incremento de la rugosidad o de la porosidad del sustrato conduce a menores ángulos de contacto ^[12]. Esto se verifica en los ensayos realizados, donde para las tres muestras, θ disminuye al emplear el sustrato compactado. En el caso del Cu esta disminución es mucho mayor.

Las muestras X1 y X2 presentan un comportamiento diferente respecto a la de Cu si se comparan ambos tipos de ensayo. Para las muestras de X1 y X2 el ángulo de contacto en el primer ensayo es relativamente bajo, 24° y 13° respectivamente, lo que indica una mojabilidad aceptable. Sin embargo para el Cu, el ángulo de contacto es de 72° , lo que denota un pobre mojado. Si se observa el ensayo de infiltración, los ángulos de contacto para las muestras X1 y X2 son ligeramente inferiores a los del ensayo anterior, 23° y 12° respectivamente, mostrando un mojado similar. Por el contrario, para el Cu se aprecia una gran disminución del ángulo de contacto, de 72° a 5° , presentando un comportamiento de mojado completamente distinto en cada uno de los dos ensayos. Esto es debido a que el sistema Cu-Fe es inerte, por lo que la porosidad abierta no se cierra debido a la disolución del sustrato, favoreciéndose así la infiltración mediante capilaridad.

^(*) Véase Tabla 13 y Tabla 17.

B. Microscopía óptica

Para el ensayo de infiltración del cobre (Tabla 24):

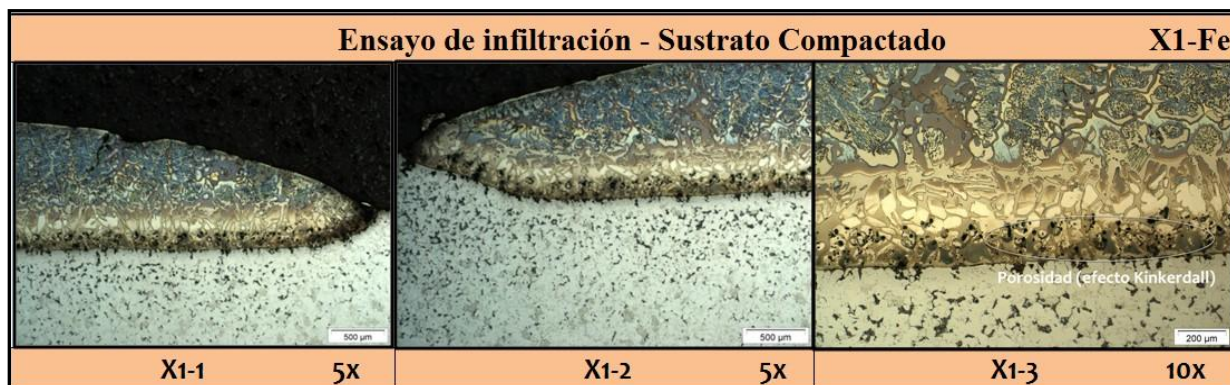
- La totalidad de la muestra se ha infiltrado a través de la porosidad abierta existente en las probetas del Fe compactado. Una vez infiltrado, el Cu difunde a través de los granos de ferrita. Hay que considerar que la solubilidad del Cu en el Fe- α varía desde 0% a temperatura ambiente hasta aproximadamente un 8% a 1120°C.
- Se aprecian las zonas hasta las que ha penetrado el Cu, diferenciadas por una tonalidad más oscura (Img. Cu-1, Tabla 24).
- En la Imagen Cu-3 puede advertirse cómo la porosidad de las capas más superficiales del sustrato ha sido ocupada por el Cu, identificado por su color característico.
- Si la combinación temperatura-tiempo es suficiente, se produce la difusión del Cu en los granos de Fe y una progresiva homogenización (difusión intergranular). Este último fenómeno puede observarse en la Imagen Cu-3, donde las áreas más oscuras que rodean a las regiones de Cu se corresponden con zonas en las que se ha producido difusión de éste componente en el hierro.

Tabla 24. Imágenes LOM del ensayo de infiltración para la muestra de Cu sobre Fe compactado.



En la infiltración de las aleaciones maestras X1 y X2 el comportamiento es algo distinto al existir una interacción entre los componentes del sistema (gota y sustrato). Ambos ensayos se presentan en la Tabla 25 y en la Tabla 26, respectivamente.

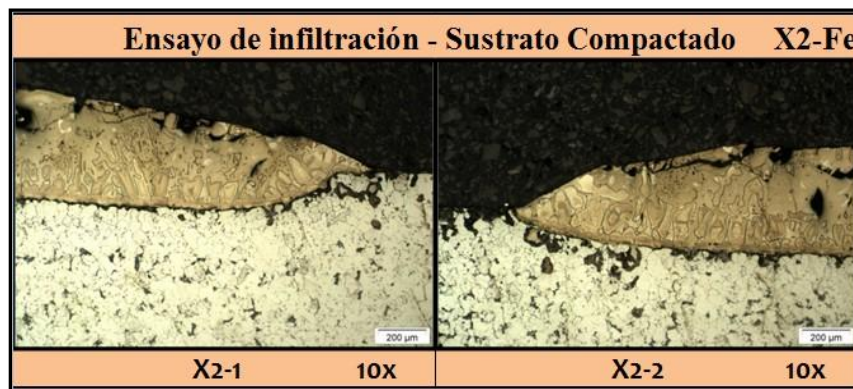
Tabla 25. Imágenes LOM del ensayo de infiltración para la aleación X1 sobre Fe compactado.



Para la aleación X1, la acción combinada del carbono y el manganeso propician la aparición de una fase líquida durante la sinterización. Ésta se detecta por la porosidad secundaria y redondeada consecuencia del efecto Kinkerdall, formada en las zonas de la gota próximas a la intercara (Tabla 25, Img. X1-3). La zona más externa de la gota está compuesta principalmente por granos columnares. En esta misma zona predomina la perlita, cuya cuantía disminuye al llegar a la intercara gota-sustrato a causa de la distinta velocidad de enfriamiento en ambas zonas.

Para ambos sistemas, la intercara que separa la gota del sustrato y que inicialmente era plana, ha modificado su perfil tras el ensayo de infiltración. Esto es consecuencia directa de la interacción entre la gota y el sustrato de Fe, debido a posibles reacciones de difusión local o de disolución-precipitación. Este efecto, que ya se apreciaba en los ensayos del ángulo de contacto, es más notable en el ensayo de infiltración. Al existir más porosidad, la superficie de interacción entre gota y sustrato es mayor, favoreciendo el contacto entre las fases.

Tabla 26. Imágenes LOM del ensayo de infiltración para la aleación X2 sobre Fe compactado.



En la aleación X2 también se aprecia la formación de una fase líquida. Aunque la porosidad secundaria es menos evidente para estas imágenes (Tabla 26), se produce el mismo efecto que en el caso de la aleación X1.

Una diferencia importante respecto a las imágenes de los ensayos del ángulo de contacto, es la ausencia de grietas en las gotas que, recordemos, eran abundantes cuando el sustrato de Fe estaba previamente sinterizado.

La variación de la conductividad térmica con la porosidad viene dada por la siguiente ecuación:

$$k = k_{fd} \cdot (1 - 2 \cdot \varepsilon) \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

Donde k es la conductividad del material poroso, k_{fd} la del material completamente denso ("full density") y ε la porosidad. De esta ecuación se sigue que al aumentar la porosidad del sustrato, la conductividad térmica del mismo disminuye^[89].

Esta distinta conductividad de los sustratos soporte como consecuencia de la diferente porosidad entre ellos, provoca que el enfriamiento seguido por las muestras no haya sido el mismo. La menor conductividad del sustrato compactado, según la Ecuación 4.1, provoca un enfriamiento más suave, inhibiendo la formación de grietas durante la solidificación.

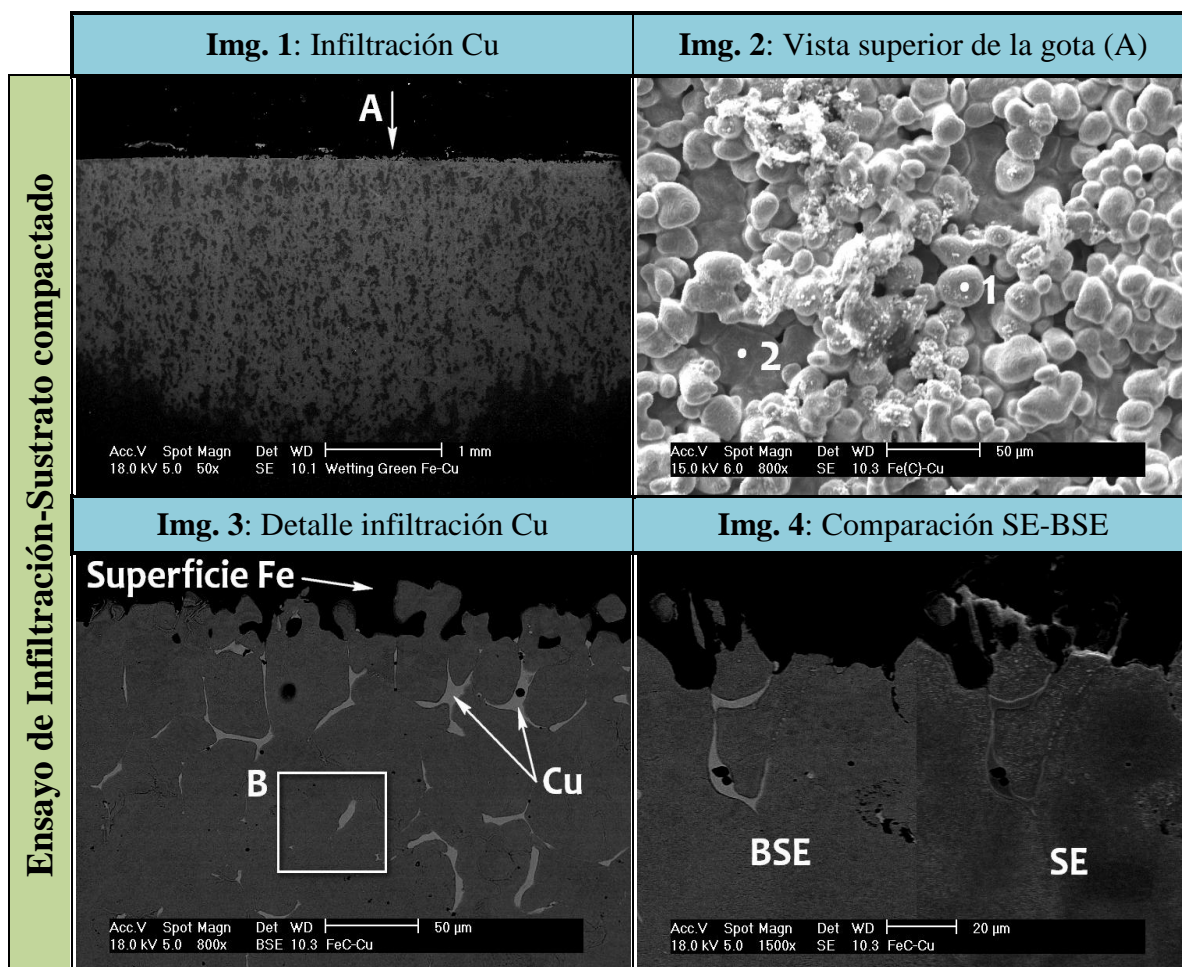
En ambos casos (X1 y X2), la reacción del sustrato con la gota provoca el cierre de la porosidad sub-superficial en las zonas de contacto gota-sustrato. Esto provoca que la infiltración se dificulte al cerrarse los canales de penetración.

C. Microscopía electrónica de barrido

➤ Sistema Cu-Fe:

Para el ensayo de infiltración del sistema Cu-Fe se tomaron las imágenes recogidas en la Tabla 27:

Tabla 27. Imágenes SEM del sistema Cu-Fe para el ensayo de infiltración. Vista transversal de la gota (Imágenes 1, 3 y 4). Vista superior (planta) de la gota (Imagen 2).



En la Img. 1 de la Tabla 27 figura una vista general de la probeta infiltrada. Las zonas en las que ha habido infiltración se identifican por tonalidades más claras, que representan aleación de Cu-Fe, mientras que las más oscuras están compuestas mayoritariamente por Fe. La zona central es donde mayor profundidad alcanza el Cu, pues al formarse la gota en la superficie existe mayor cantidad de material en el centro que en los extremos. La máxima longitud, medida desde la superficie del sustrato, hasta donde ha infiltrado el Cu es de unos 2,67 mm.

La Img. 2 de la Tabla 27 muestra la vista superior de la gota (Vista A), representativa de la superficie sobre la que se depositó la gota de Cu una vez realizado el ensayo. Para identificar las fases que se distinguen en la Img. 2 (Tabla 27), se analizaron ("spot analysis") los puntos 1 y 2 señalados. El resultado se refleja en la Figura 39 y Figura 40. Los porcentajes de ambos análisis son muy similares, predominando ligeramente el oxígeno en el punto 1. La presencia de Cu es muy baja, debido a la efectiva penetración de este componente en el

sustrato de Fe. Se concluye por tanto que en la superficie se obtiene principalmente hierro junto con óxidos de hierro.



Figura 39. Porcentaje en peso del análisis en la superficie del sistema Cu-Fe (Tabla 27, Img. 2, punto 1).

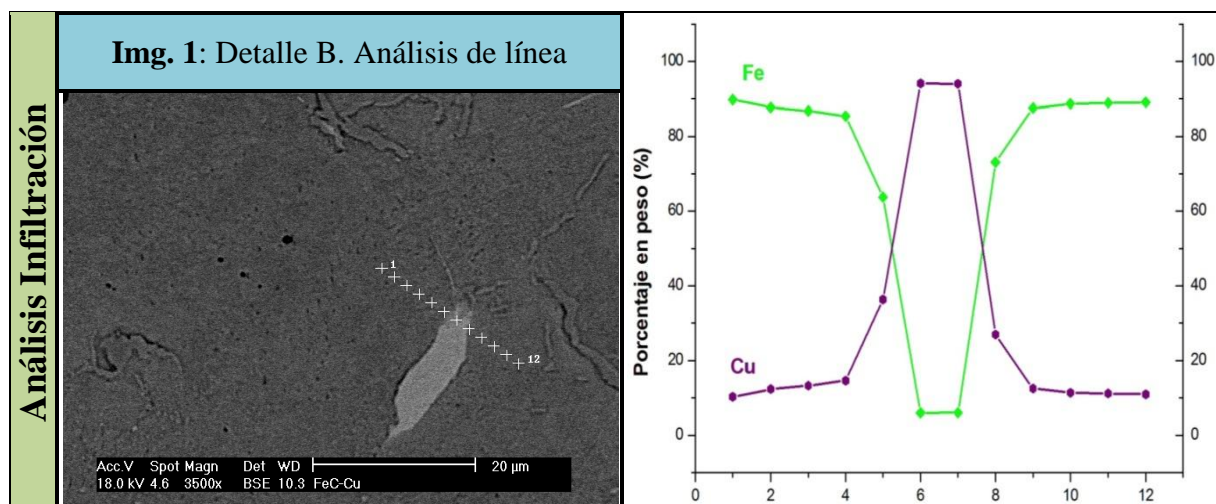


Figura 40. Porcentaje en peso del análisis en la superficie del sistema Cu-Fe (Tabla 27, Img.2, punto 2).

La Img. 4 (Tabla 27) muestra el aspecto del sistema en estudio en función del método de captura: mediante electrones retrodispersados a la izquierda (BSE) y secundarios a la derecha (SE).

Por último se realizó un análisis en los 12 puntos señalados en la Img. 1 de la Tabla 28. Esta imagen se corresponde con el Detalle B marcado en la Img. 3 de la Tabla 27. En la gráfica de la Tabla 28 se presenta el resultado del análisis en el que se aprecia la evolución del Cu y del Fe en la línea analizada.

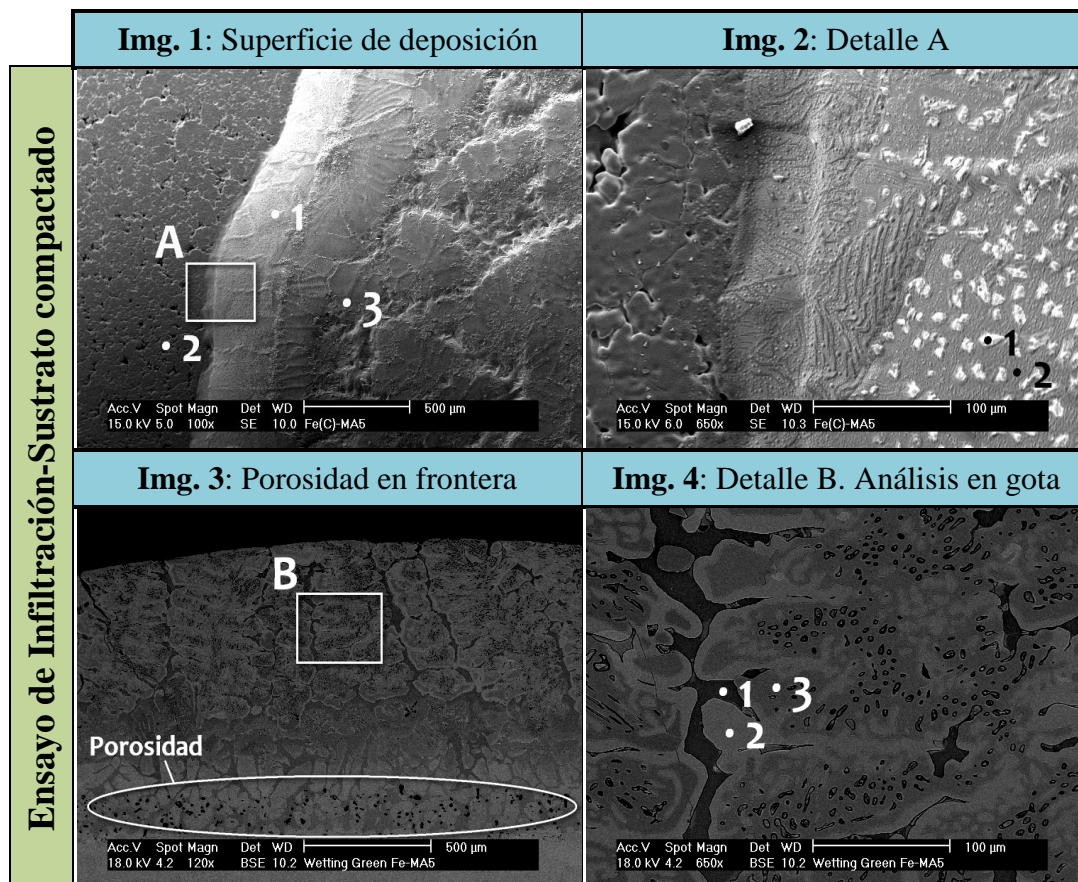
Tabla 28. Análisis composicional del sistema Cu-Fe para el ensayo de infiltración (izquierda) y evolución del porcentaje en peso de los elementos Cu y Fe en la línea analizada del sistema Cu-Fe compactado (derecha).



Según este último análisis, la zona más clara de la Img. 1 (Tabla 28) representa un poro del sustrato de Fe que, debido a la infiltración, se ha rellenado de Cu. La baja difusividad del sistema Cu-Fe se hace evidente con la gráfica de la derecha, en la que se aprecia el cambio brusco de composición en los puntos 5 y 8.

➤ Sistema X1-Fe:

Tabla 29. Imágenes SEM del sistema X1-Fe para el ensayo de infiltración. Vista superior (planta) de la gota (Imágenes 1 y 2). Vista transversal de la gota (Imágenes 3 y 4).



En las Imgs. 1 y 2 de la Tabla 29 se muestra el aspecto superficial de la gota de X1 y del sustrato de Fe. Como puede apreciarse en la Img. 1 (Tabla 29) hay varias zonas diferenciadas en la superficie de la gota (puntos 1, 2 y 3). Existen varios frentes definidos, consecuencia del avance progresivo de la gota durante la fusión y la posterior formación de nuevos frentes durante la solidificación. La gota presenta una superficie imperfecta, con “estrías” y pequeños canales que se extienden desde el centro al exterior. El punto 2 (Img. 1, Tabla 29) forma parte del sustrato y está compuesto básicamente de Fe en un alto porcentaje.

En las zonas exteriores de la gota (Img. 2, Tabla 29) se distribuyen de forma aproximadamente homogénea pequeños granos de tonalidad clara (punto 1, Img. 2, Tabla 29). Según los análisis, estos granos pueden identificarse como óxidos, principalmente de Mn. Aún así, la proporción de óxidos presentes en la superficie es baja, debido a que el punto de rocío se ha mantenido durante todo el experimento, proporcionando las condiciones más adecuadas para que la solidificación progrese sin presencia de óxidos.

De los distintos análisis realizados cabe destacar el elevado porcentaje de Mn obtenido en la superficie de la gota. Esto se debe a que durante el ensayo, el Mn sublima

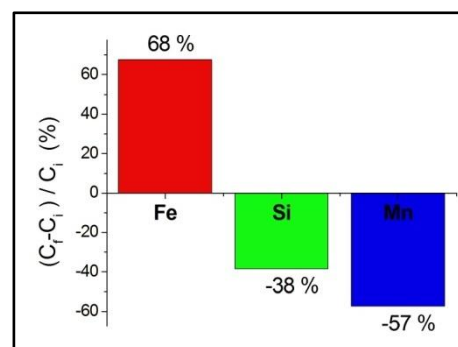


Figura 41. Variación composicional según los resultados de la sonda EDS. C_i = Composición inicial de la muestra de X1. C_f = Composición de la gota tras el ensayo de infiltración.

y trata de escapar del sistema en forma gaseosa. Parte de este Mn condensa sobre la superficie de la gota durante el enfriamiento. Esto explica su elevada presencia en el exterior del sistema y su escasez en el interior. Así, un elevado porcentaje del Mn presente inicialmente en la muestra de X1 se pierde durante el ensayo, como indica la Figura 41.

La formación de poros en la zona de la intercara (Img. 3, Tabla 29) es debida nuevamente al efecto Kirkendall. Esta porosidad también puede estar causada por el proceso de solidificación, que se produce desde la superficie del sustrato hacia el exterior de la gota. Si la velocidad de solidificación es alta, entonces el líquido alcanza rápidamente un estado viscoso reteniendo los gases en su interior, que a posteriori formarán los poros.

En la Img. 3 de la Tabla 29 se distinguen distintos tipos de granos como consecuencia de la distinta velocidad de enfriamiento en cada zona. El gradiente de temperatura provoca que la solidificación comience por la intercara gota-sustrato y termine en el exterior de la gota. Esto explica la existencia de granos pequeños y equiaxiales en la intercara (alta velocidad de enfriamiento y alto ΔT), de granos columnares en la zona intermedia de la gota (enfriamiento más lento y menor ΔT) y de granos más grandes y equiaxiales en la superficie exterior (velocidad de enfriamiento muy baja, $\Delta T \approx 0$).

La penetración de la aleación X1 en el sustrato ($h_2 - h_1$) es de aproximadamente 320 μm , existiendo una distancia entre la superficie de la gota y la intercara (h_2) de 1,2 mm. Cabe destacar que para esta gota no existe una zona de interdifusión en la intercara tan marcada como en el ensayo del ángulo de contacto de este mismo sistema.

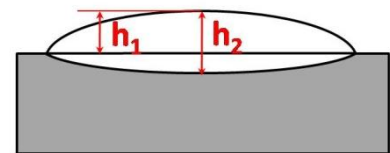


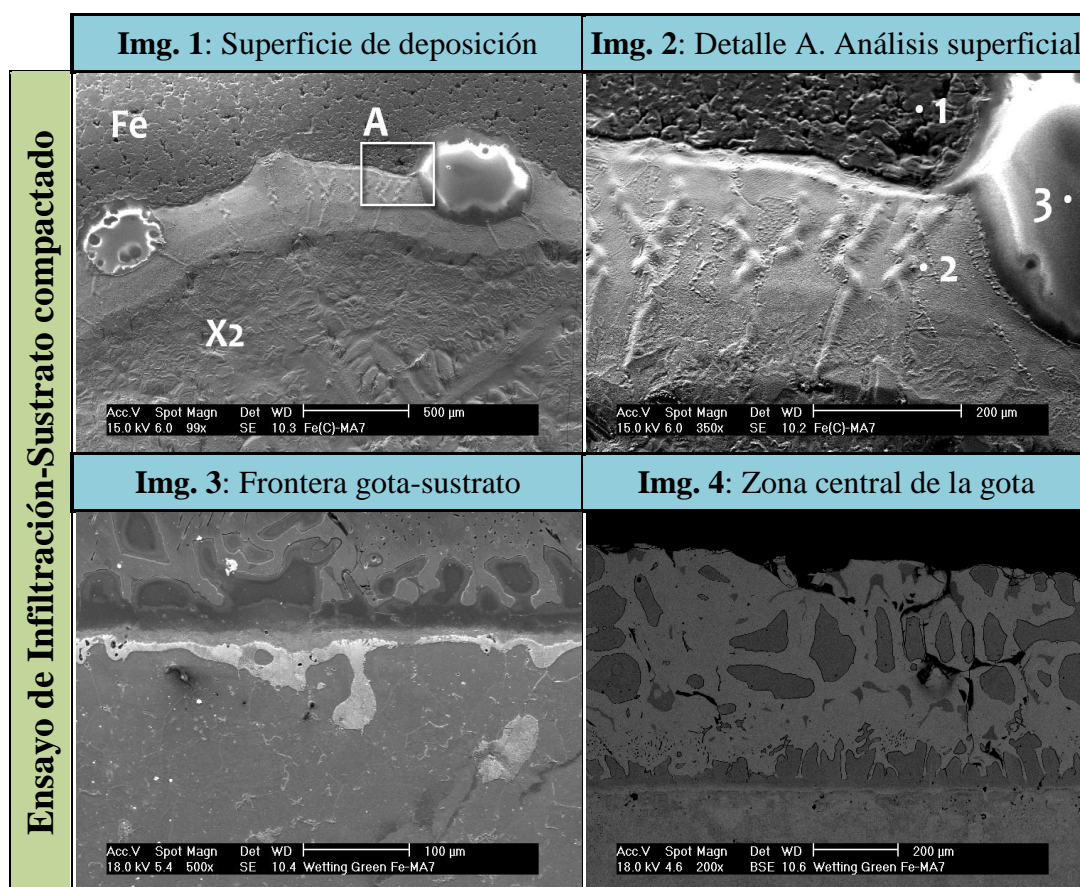
Figura 42. Distintas alturas medidas en la gota tras alcanzar el equilibrio.

Por último, se analizaron los 3 puntos indicados en la Img. 4 de la Tabla 29, representativos de las tres fases visibles: una clara, una oscura y una intermedia de color grisáceo. Las tres fases tienen una composición similar: la fase oscura (punto 1) contiene un bajo porcentaje de óxidos, mientras que la fase clara (punto 2) y la intermedia (punto 3), sólo se diferencian en la cantidad de Mn, mayor para la fase más clara.

En la intercara gota-sustrato predomina el Fe y no se detecta presencia de oxígeno. Esto es debido a que se han formado poros en los que este oxígeno se acumula, y por tanto no se encuentra presente en disolución sólida.

➤ Sistema X2-Fe:

Tabla 30. Imágenes SEM del sistema X2-Fe para el ensayo de infiltración. Vista superior (planta) de la gota (Imágenes 1 y 2). Vista transversal de la gota (Imágenes 3 y 4).



Lo primero a destacar de la Tabla 30 son las pequeñas gotas secundarias que se forman en el perímetro exterior de la gota principal de X2, según se muestra en las dos vistas superiores de la superficie de deposición de la gota (Imgs. 1 y 2, Tabla 30). Estas gotas (punto 3, Img. 2) están formadas por óxidos, principalmente (MnSi) O₂, que definen una fase independiente con características de mojado propias. Este fenómeno es algo excepcional y no debe suponerse para otros ensayos similares. La composición del punto 3 (Tabla 30) se muestra en la Figura 43.



Figura 43. Porcentajes en peso de Fe, Si, Mn, O y C en el punto 3 marcado en la Img. 2 de la Tabla 30 para el sistema X2-Fe en el ensayo de infiltración. Los valores numéricos de los porcentajes han sido omitidos según cláusula de confidencialidad.

En la Img. 2 se presenta un detalle de la superficie, donde se diferencian claramente tres zonas. El punto 1 es principalmente Fe del sustrato con una pequeña proporción de óxidos de Mn. El punto 2 está compuesto mayoritariamente por Mn que, al sublimar durante el ensayo,

presenta una elevada movilidad tanto hacia la atmósfera como hacia el interior del compacto, como ya ocurría en el ensayo de la muestra de X1. En ninguno de los tres puntos se detecta presencia de Ni, puesto que tiende a difundir hacia el interior del sustrato.

La formación de una fase líquida durante el ensayo se hace evidente en la Img. 3 de la Tabla 30, capturada mediante electrones secundarios. En ella se aprecia una fase de color claro situada en la intercara y que tiende a penetrar en el sustrato a través de la porosidad abierta. Esta fase se extiende a lo largo de toda la frontera gota-sustrato.

En la Img. 4 (Tabla 30) se observa la distinta microestructura presente en la gota según la posición dentro de la misma. En las zonas intermedias de la gota se distinguen principalmente granos alargados en forma columnar de tonalidad oscura. A medida que nos desplazamos hacia la zona más exterior de la gota, los granos aumentan su tamaño adquiriendo formas aproximadamente equiaxiales y quedan rodeados por la fase más clara. Al igual que en el ensayo de X1, esta microestructura es consecuencia de la distinta velocidad de enfriamiento en cada zona, además se detectan grietas producidas durante la solidificación como en el caso de la solidificación del sistema Fe-X1 (Img. 3, Tabla 29).

5. CONCLUSIONES

Durante los ensayos realizados se ha podido medir satisfactoriamente la mojabilidad de distintos elementos y también de las aleaciones maestras formadoras de fase líquida (X1 y X2), cuyo principal objetivo es mejorar las prestaciones de los aceros sinterizados de baja aleación. Además se ha podido comprobar la interdifusión existente entre la fase líquida y el sustrato sólido que determinaría la fluidez y dispersión de la fase líquida durante el proceso de sinterización genérico.

- En general, los principales parámetros que intervienen en el proceso: temperatura, atmósfera, composición y superficie del sustrato, determinan la mojabilidad, la distribución de la gota en la superficie del sustrato y la morfología de la gota en la intercara.
- Se encuentran diferencias significativas cuando se utiliza como formador de fase líquida un metal no reactivo, como el Cu, y cuando se utilizan las dos aleaciones maestras diseñadas. Estas diferencias se deben principalmente a que en el primer caso el sistema es inerte, mientras que para las aleaciones X1 y X2 se producen interacciones que modifican la intercara entre la gota y el sustrato y el ángulo de mojado varía.
- Para los sistemas que interactúan entre sí, el parámetro “tiempo” tiene una mayor importancia que en el caso de los sistemas inertes, pues afecta en la medida del ángulo de contacto como consecuencia del avance de la reacción en la intercara.
- Ambas aleaciones maestras presentan excelentes características de mojado. La difusión de los elementos de aleación desde la gota hacia el sustrato y la disolución del sustrato de hierro en la fase líquida, denotan una buena compatibilidad entre ambos constituyentes (gota-sustrato) que puede resultar favorable a la hora de activar la sinterización en aceros de baja aleación.
- En los ensayos de infiltración, el comportamiento también está determinado por la reactividad de la fase líquida. En el caso del Cu, el ángulo de contacto es mayor sobre el sustrato de hierro sinterizado, pues no se produce interacción entre gota y sustrato. En cambio, sobre el sustrato en verde la penetración de la gota en la red de poros es completa, debido principalmente a dos motivos: el fuerte efecto de capilaridad entre la fase líquida y los canales de porosidad, y la inexistencia de reacción entre el Cu y el Fe, lo que permite que el Cu fluya a través de la red porosa del Fe. Sin embargo, en el caso de las aleaciones maestras formadoras de fase líquida, la disolución parcial del sustrato de hierro en el líquido, provoca la formación de fases intermedias que impiden el acceso a los canales de poros, limitando así la infiltración.
- Para sistemas con un buen mojado, el incremento de la rugosidad o de la porosidad del sustrato conduce a menores ángulos de contacto. Esto tiene que ver nuevamente con el efecto de la capilaridad, que provoca la expansión del líquido a través de las imperfecciones y canales del sustrato.
- Gracias a las buenas características de mojado de las aleaciones maestras que han sido estudiadas, pueden obtenerse unas excelentes propiedades en la pieza final, consiguiendo una sinterización en fase líquida que da como resultado elevadas densidades y un buen control dimensional.



En general, los ángulos de contacto que se han medido empleando el método de la gota sésil varían ligeramente para un mismo sistema. La principal causa de esta variabilidad es la existencia de un gran número de variables que influyen en su medida y que no siempre pueden ser reproducidas fielmente. No sólo influye la naturaleza del sistema líquido/sólido, sino también las condiciones particulares de cada ensayo. Es razonable, por tanto, tener en consideración no sólo los valores medidos del ángulo de contacto, sino también las condiciones experimentales bajo las cuales fueron obtenidos.

6. LÍNEAS DE FUTURO

Ya se ha comentado la existencia de un gran número de variables que afectan a la medida del ángulo de contacto. Un posible punto de partida sería la acotación y minimización de esta variabilidad en función de las posibilidades del equipo de ensayo. El equipo con el que se ha trabajado en este proyecto tiene una elevada flexibilidad tanto en el rango de temperaturas como en las atmósferas de gas, y es capaz de funcionar de manera óptima con distintos tipos de materiales. Diseñar ensayos con unas condiciones fijas, modificando únicamente alguna de las variables mientras que las demás permanecen controladas, permitiría estimar el grado de influencia de cada una de ellas, con lo que sería posible interpretar apropiadamente el valor del ángulo de contacto en función de las condiciones establecidas durante los ensayos. El conocimiento de la influencia de estas variables puede aplicarse también para conocer su efecto durante la sinterización de las aleaciones maestras estudiadas. De esta forma, se podrían valorar las condiciones óptimas que deberían darse para obtener una sinterización con fase líquida exitosa.

Puesto que lo que se busca es conseguir una mejora en el proceso de sinterización de aleaciones férreas, sería recomendable estudiar y simular todo el proceso de fabricación de una pieza (selección de polvos, mezcla, compactación, sinterizado y medida de las propiedades finales), poniendo especial interés en los procesos de mezclado y sinterizado. Se debe optimizar cuidadosamente el proceso de fabricación para evitar aglomeraciones y segregaciones en los polvos empleados, de manera que se aprovechen al máximo las propiedades de las mezclas de polvo base y de las aleaciones maestras estudiadas. La medida y análisis de las propiedades finales, tanto mecánicas como microestructurales, de las piezas sinterizadas proporcionaría información sobre la efectividad del proceso de sinterización y permitiría comparar los resultados entre ambos tipos de aleaciones maestras.

En función de los resultados obtenidos, podría plantearse el diseño de nuevas aleaciones maestras con distintas características de mojado, o el uso de otras aleaciones maestras ya diseñadas que pudieran proporcionar una sinterización más efectiva y con mejores propiedades en la pieza final.

7. ANEXOS

ANEXO I. Descripción del equipo

El equipo con el que se han realizado los ensayos del ángulo de contacto y de infiltración se denomina: *High Temperature Contact Angle Measuring Instrument – DSAHT17-2 (KRÜSS)*. Este equipo cuenta con un horno que puede alcanzar temperaturas de hasta 1750°C, con elementos de calefacción de MoSi_2 , un módulo para el ángulo de contacto, un sistema de vacío y una unidad de control. Además, el equipo incluye un software de captación de imagen/video y de análisis de la forma de la gota, junto con componentes adicionales adaptados al estudio del ángulo de contacto.

A. Horno

El horno está diseñado para funcionar bajo una tasa máxima de calentamiento de 15°C/min hasta 800°C, y de 3 a 5°C/min para calentamientos desde 800°C. El enfriamiento debe realizarse a una tasa máxima de 10°C/min, especialmente a temperaturas por encima de los 1200°C.

El horno (Figura 44) está formado por un tubo de trabajo calentado mediante elementos de calefacción externos. Dicho tubo es de alúmina (Al_2O_3) de gran pureza y densamente sinterizado. El material cerámico es impermeable a los gases y cuenta con un vacío hermético a temperaturas de hasta 1400°C. Los extremos de la superficie lateral del tubo, donde se unen dos bridas, están formados por dos juntas que sellan la cámara haciéndola impermeable a los gases y manteniendo el vacío. Es necesario que las juntas de los extremos del tubo estén refrigeradas mediante ventiladores, puesto que el material de sellado es un fluoroelastómero *Viton®*. Este material resiste el endurecimiento y la fragilización durante más de 10.000 horas en aire a temperaturas de hasta 204°C, y soporta picos de temperatura de hasta 315°C, por lo que es esencial tomar medidas para enfriar la zona de las juntas. Adicionalmente, existen dos elementos cerámicos que deben ser acoplados en los dos extremos del tubo de trabajo para actuar como pantallas térmicas (difusores).

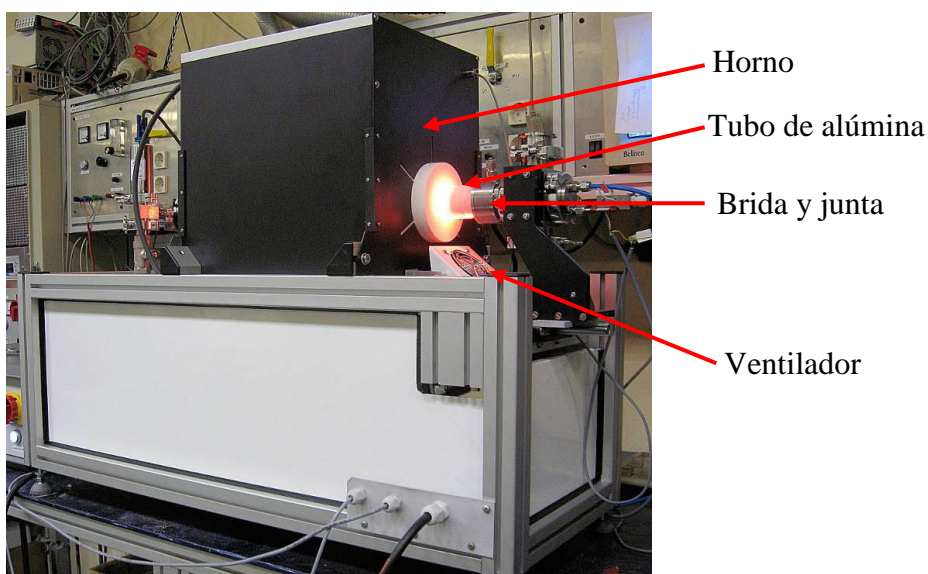


Figura 44. Imagen del equipo utilizado para la realización de los ensayos de mojabilidad.

En la Figura 45 se muestra el interior del horno durante la realización de un ensayo del ángulo de contacto. En ella se aprecia el método de sujeción del conjunto gota-sustrato: éste se basa en dos varillas cerámicas que se deslizan a lo largo del tubo de alúmina y que soportan el porta-muestras, también de alúmina. Al fondo de la imagen se encuentra el espejo de platino, mediante el cual se ilumina el interior del tubo posibilitando la captura del perfil gota-sustrato.

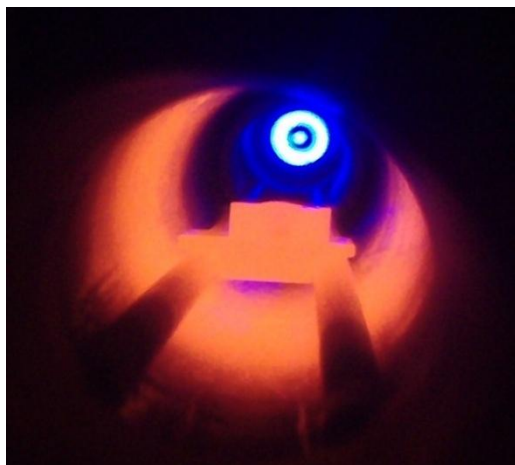


Figura 45. Vista interior del tubo de alúmina durante el ensayo del ángulo de contacto.

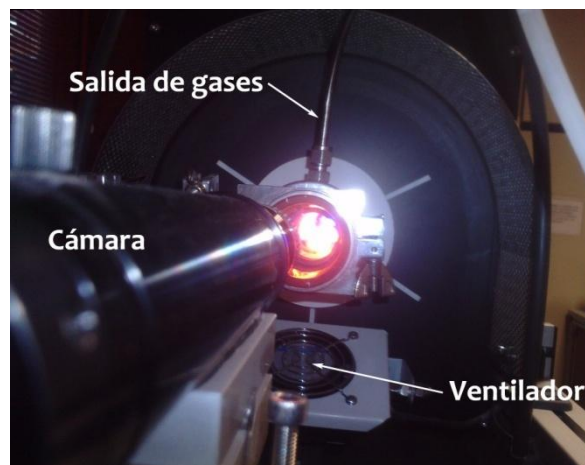


Figura 46. Detalle del lateral izquierdo del equipo del ángulo de contacto.

B. Módulo del ángulo de contacto

Durante el funcionamiento, las bridas del tubo están conectadas con el módulo del ángulo de contacto que consiste en:

- Un porta-muestras móvil con termopar integrado y un espejo de platino para la iluminación de la muestra.
- Una ventana de visualización situada frente al porta-muestras y que soporta el adaptador para la conexión con la bomba de vacío.

El control adecuado de la temperatura es un factor muy importante a la hora de realizar los ensayos de mojabilidad. Su correcta medida y su ajuste deben ser tenidos en consideración. La temperatura se controla con un termopar situado bajo el porta-muestras, que medirá lo que se ha identificado como “**temperatura del porta-muestras**” (T_P). Existe un segundo termopar colocado fuera del tubo de trabajo, cercano a los elementos de calefacción, que proporciona una medida denominada “**temperatura del horno**” (T_H) por su mayor proximidad a la temperatura del mismo (Figura 47). Ambas temperaturas se muestran a través del display de la unidad de control (Figura 48).

En la Figura 47 podemos ver un esquema de la disposición de los termopares en el horno. La “**temperatura de la muestra**” (T_M) estará siempre comprendida entre T_P y T_H , siendo ésta última mayor por lo general. Para bajas temperaturas existirá una diferencia considerable entre T_P y T_H , por lo que sólo se podrá estimar la temperatura efectiva en la muestra. Esto se resuelve a altas temperaturas, donde los termopares funcionan bajo condiciones óptimas y la temperatura en el interior del horno está estabilizada.

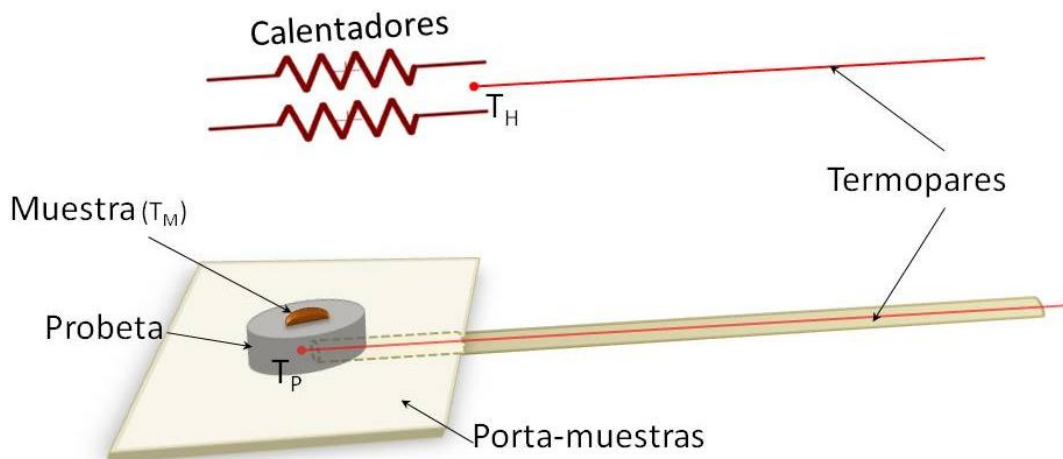


Figura 47. Esquema de la disposición de los termopares (T_H y T_P) respecto a la muestra (T_M).

C. Unidad de control

Otra parte importante del equipo es la unidad de control (Figura 48). Está formada por los siguientes elementos ubicados en el panel frontal:

- Indicador del vacío existente en la cámara.
- Indicador de la temperatura del porta-muestras T_P y de la temperatura programada.
- Indicador de la temperatura del horno T_H .
- Interruptor principal del equipo.
- Amperímetro que mide la corriente de carga circulante.
- Botón luminoso de carga.
- Interruptor para transmitir las señales al controlador de potencia.

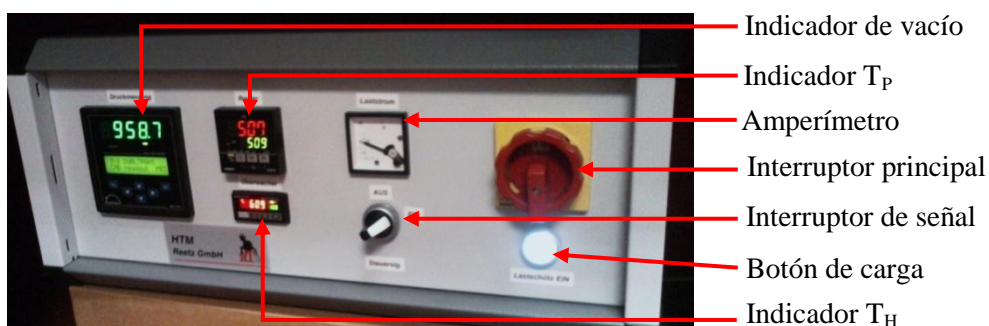


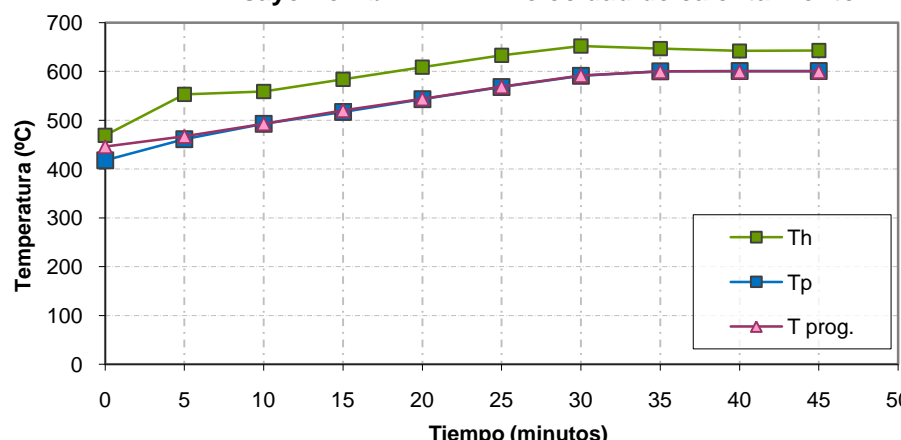
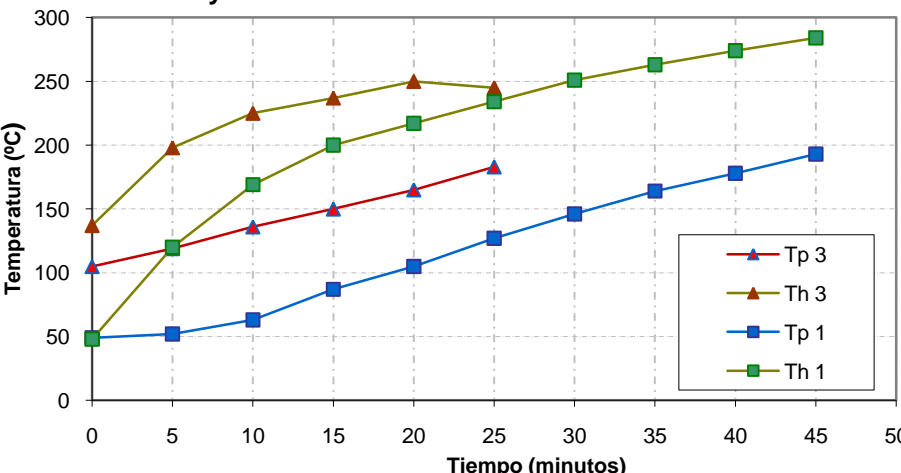
Figura 48. Unidad de control con sus interruptores e indicadores.

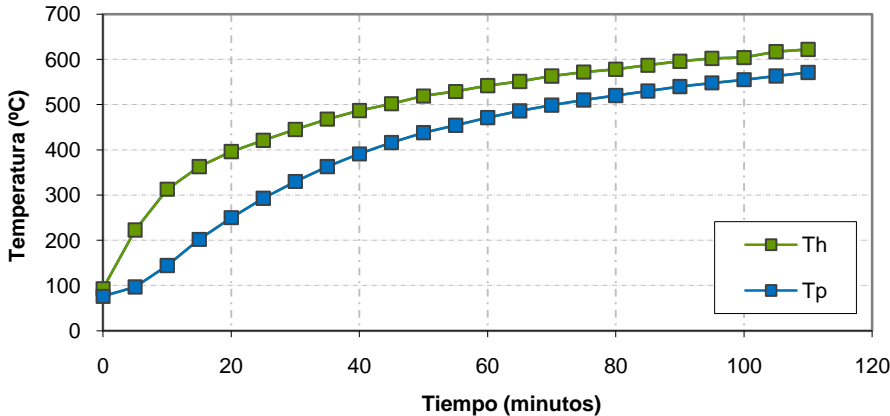
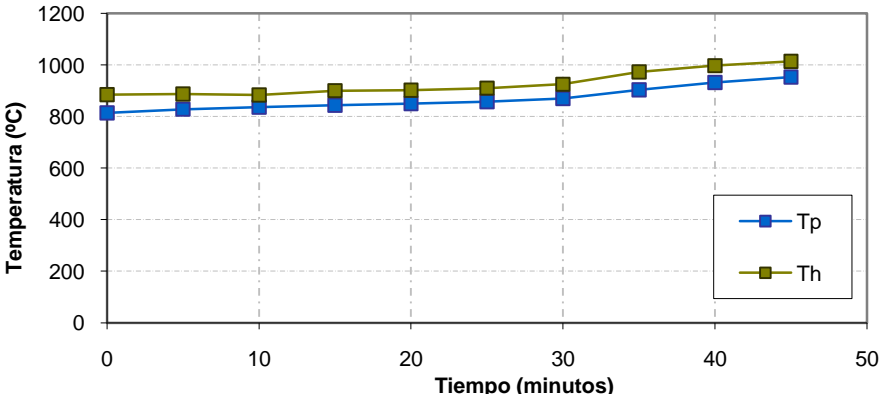
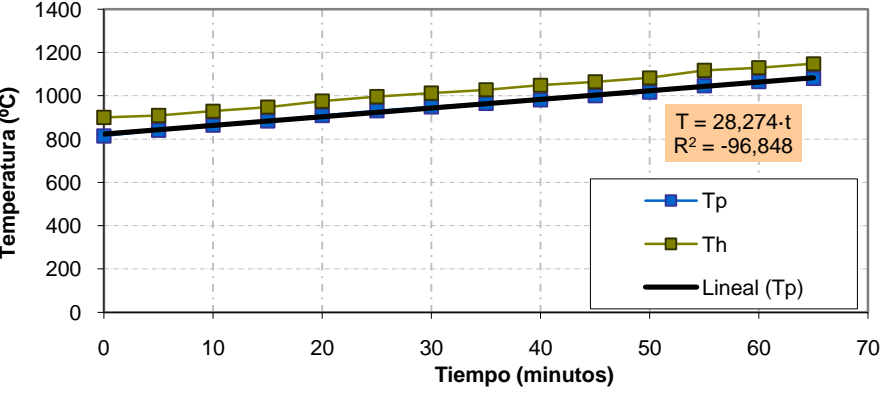
ANEXO II. Ajuste y calibración del equipo

La calibración del calentamiento del equipo es importante a la hora de obtener medidas de temperaturas representativas de la realidad. Los termopares del horno disponen de un cierto rango óptimo de funcionamiento y de un desfase entre ambos que es conveniente conocer. Para calibrar el calentamiento del equipo y aproximar un valor para la temperatura real de la muestra (T_M), se anotaron las temperaturas del porta-muestras (T_P) y del horno (T_H) durante los ciclos de calentamiento que llevó el equipo en los primeros ensayos. La temperatura T_M estará siempre comprendida entre T_P y T_H , siendo ésta última mayor por lo general.

Las gráficas resultantes de estas calibraciones para los ensayos de los distintos elementos puros, se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 31. Gráficas de calibración del calentamiento del equipo para los ensayos de Pb, Sn, Zn, Ag y Cu.

Gráficas	Observaciones
<p>Ensayo Fe-Pb Velocidad de calentamiento</p> 	<p><u>Fe-Pb</u></p> <p>Se tomaron medidas a partir de unos 400°C y se calentó de forma manual a unos 5°C/min. Esto implica pequeñas variaciones en la pendiente a lo largo del perfil. T_P y T_H solo alcanzan valores próximos en los últimos puntos del ensayo.</p>
<p>Ensayos Fe-Sn Velocidad de calentamiento</p> 	<p><u>Fe-Sn</u></p> <p>Para el ensayo 1 se comenzó con un calentamiento manual, para imponer un output del 20% a partir de $T_P=129^\circ\text{C}$. Para el ensayo 3 se impuso un output del 20% desde $T_P=105^\circ\text{C}$. En este ensayo el horno ya estaba caliente, por lo que la velocidad que sigue es distinta al ensayo 1.</p>

Gráficas	Observaciones
<p style="text-align: center;">Ensayo Fe-Zn Velocidad calentamiento</p> 	<p style="text-align: center;"><u>Fe-Zn</u></p> <p>Gráfica correspondiente al primer ensayo del Zn, realizado con muestra en granalla y atmósfera de N₂. Se impuso un output del 25% desde Tp=76°C. Los otros ensayos del Zn muestran curvas similares. En ninguno de ellos se logró obtener una forma de gota tras la fusión, debido a la formación de óxidos.</p>
<p style="text-align: center;">Ensayo Fe-Ag Velocidad de calentamiento</p> 	<p style="text-align: center;"><u>Fe-Ag</u></p> <p>El output inicial fue del 25% desde Tamb y se fue modificando tal que el amperímetro marcara 9-10 A. Se tomaron medidas a partir de 800°C y se reguló el output al 35% en los momentos finales. Menores diferencias entre Tp y Th, debido a un calentamiento más lento y a mayores temperaturas.</p>
<p style="text-align: center;">Ensayo Fe-Cu Velocidad de calentamiento</p> 	<p style="text-align: center;"><u>Fe-Cu</u></p> <p>Output del 25% desde Tamb hasta 300°C y posterior variación tal que el amperímetro marque entre 9 y 10 A. A partir de 800°C se tomaron medidas y se reguló el output al 35-40%. T(t) adquiere un perfil lineal. Tp y Th se aproximan al $\uparrow T$.</p>

De la Tabla 31 se obtienen las siguientes conclusiones para el control térmico del equipo:

- A bajas temperaturas existe un gran desfase entre las temperaturas del porta-muestras (Tp) y del horno (Th). Esto implica que para elementos con bajo punto de fusión sea complicado determinar la temperatura exacta a la que ésta se produce, pues la temperatura real de la muestra (T_M) es una estimación a partir de Tp y Th. Este hecho

es especialmente visible en la muestra de Sn, para la que no se superaron los 300°C y en la que se midió, al final de los ensayos 1 y 3, un desfase entre los termopares de 91 y 62°C respectivamente.

- La diferencia entre T_P y T_H puede ser causada por un mal rendimiento de los termopares, que a bajas temperaturas están fuera de su rango óptimo de funcionamiento; otro posible motivo es un calentamiento demasiado brusco, lo que provoca un incremento muy rápido en la temperatura del horno y no así en la muestra, que va acompañada de un cierto retardo térmico.
- Como se aprecia en las gráficas, el desfase entre T_P y T_H disminuye a medida que aumenta la temperatura, donde los termopares funcionan bajo condiciones óptimas y la temperatura en la atmósfera interior del horno está estabilizada. Un claro ejemplo de este comportamiento se aprecia en la gráfica de la muestra de Zn, en la que al comienzo del ensayo ($t=10$ min, $T\approx 200^\circ\text{C}$) el desfase entre las dos temperaturas es de 169°C y al final ($t=110$ min, $T\approx 600^\circ\text{C}$) es de 51°C. Para temperaturas por encima de 900°C y tiempos de estabilización mayores, este desfase se reduce considerablemente.
- Es importante diseñar ciclos de calentamiento que contengan tramos de temperatura constante, con la finalidad de estabilizar la temperatura de todos los elementos en el interior del horno, para que así la diferencia entre T_P y T_H sea pequeña y la temperatura real de la muestra esté mejor acotada.

La tendencia de T_P a acercarse progresivamente a la temperatura real de la muestra (T_M) a medida que aumenta la temperatura del ensayo, se observa en la Figura 49, en la cual se representa la diferencia entre la temperatura de fusión teórica de las muestras y la experimental (T_P), frente a la temperatura de fusión teórica.

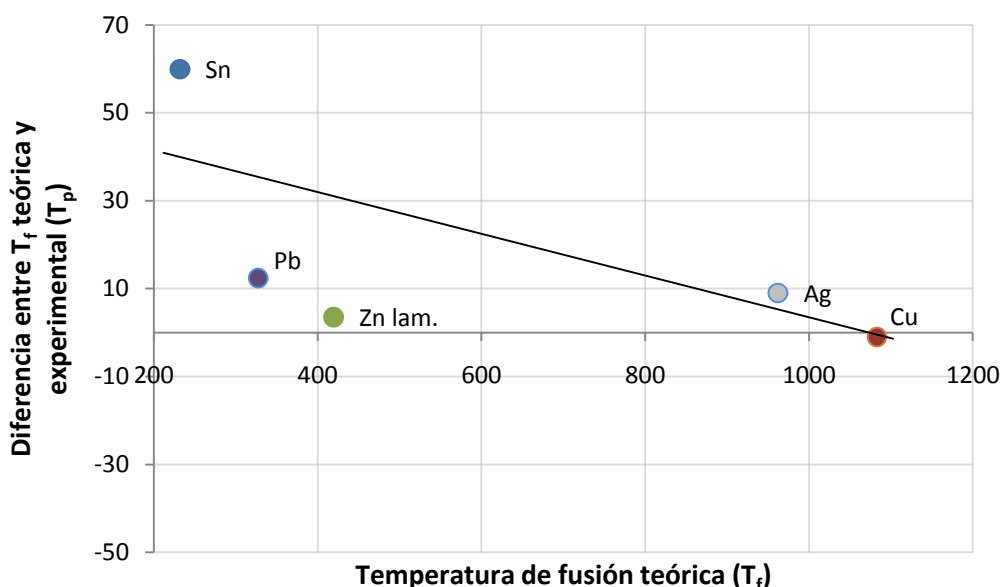


Figura 49. Representación gráfica de la diferencia entre la temperatura de fusión teórica y experimental frente a la temperatura.

A partir de la línea de tendencia de esta gráfica se concluye que a medida que la temperatura del ensayo aumenta, la temperatura de fusión teórica y experimental se aproximan. El dato del Zn en lámina se ha eliminado de la gráfica de ajuste dado que no es

representativo al no llegar a fundirse completamente. Lo mismo ocurre para el Zn en granalla, que ni siquiera se ha representado dado su elevado estado de oxidación tras el ensayo.

Para las muestras de X1 y X2, la T_f experimental es superior a la teórica, en discrepancia con lo que sucede en las muestras patrón. Esto puede explicarse si consideramos que para las aleaciones X1 y X2 la temperatura de fusión no es única. Al igual que el dato teórico es un intervalo también lo será el experimental.

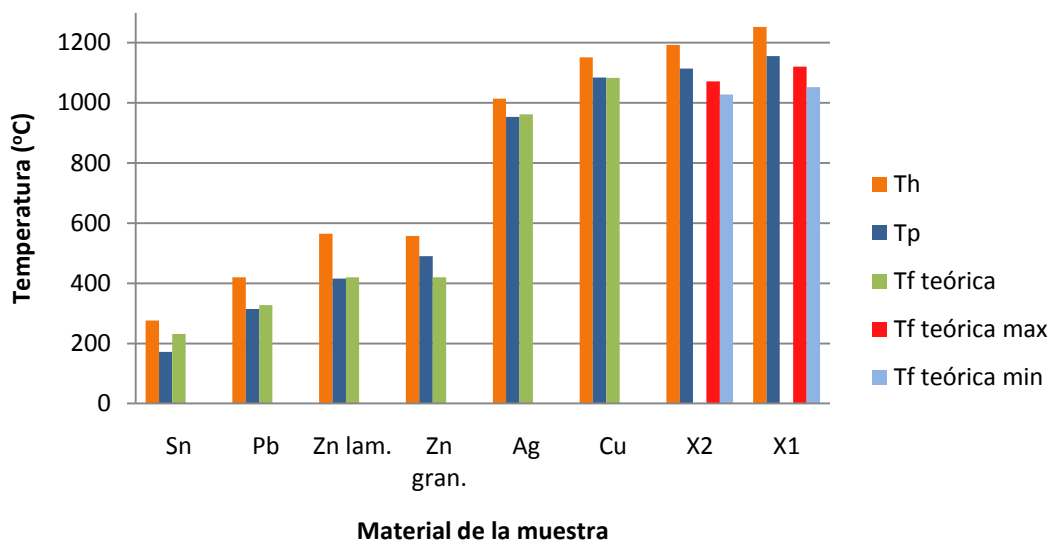


Figura 50. Temperaturas de fusión teóricas y experimentales para los distintos materiales ensayados.

La Figura 50 también es representativa de los distintos ensayos. En ella se presentan las temperaturas de fusión teóricas, experimentales y la temperatura del horno de todos los materiales ensayados. La temperatura que registra el termopar del horno T_H (columna naranja) siempre prevalece por encima de la del porta-muestras T_P . De nuevo se advierte cómo las temperaturas T_P y T_f teórica, marcadas en la Figura 50 en azul y verde respectivamente, son muy parecidas en todos los ensayos y se aproximan entre sí a medida que se ensayan muestras con mayor punto de fusión (a excepción de las muestras X1 y X2).

ANEXO III. Tablas de datos

En este punto se presentan, agrupados en tablas, todos los datos que han sido obtenidos durante la realización de los ensayos de mojabilidad.

La Tabla 32 recoge los resultados de las medidas de la masa y dimensiones de las primeras 10 probetas, antes y después de la sinterización.

Tabla 32. Presión de compactación (P_c), masa de polvo empleada (m_p) junto con las masas (m_i , m_f) y dimensiones (l , D) de las 10 probetas antes y después de la sinterización.

Probeta	m_p (g)	P_c (MPa)	m_i (g)	l_i (mm)	D_i (mm)	m_f (g)	l_f (mm)	D_f (mm)
1	8,01	830	8,01	5,27	16,11	8,03	5,30	16,12
2	8,00	839	8,00	5,26	16,11	8,01	5,31	16,11
3	7,99	854	7,99	5,25	16,11	8,01	5,29	16,11
4	7,99	839	7,98	5,25	16,11	7,99	5,29	16,12
5	8,00	854	7,96	5,25	16,11	7,98	5,29	16,11
6	8,00	830	7,97	5,26	16,10	7,98	5,29	16,10
7	8,01	854	7,99	5,26	16,10	8,00	5,30	16,10
8	8,01	878	7,98	5,24	16,10	7,98	5,28	16,10
9	8,00	830	7,96	5,24	16,10	7,98	5,28	16,12
10	8,01	830	7,97	5,24	16,11	7,98	5,29	16,11
Media	8,00	844	7,98	5,25	16,11	7,99	5,29	16,11
Probetas compactadas					Probetas sinterizadas			

Al igual que estas 10 probetas, también se fabricaron posteriormente otras 5 más, con el fin de ser usadas en los ensayos de infiltración. Estas 5 probetas fueron únicamente compactadas y sus datos de masa, presión de compactación y dimensiones se reflejan en la Tabla 33.

Tabla 33. Presión de compactación (P_c) y masa de polvo empleada (m_p) junto con la masa (m_i) y las dimensiones (l , D) de las 5 probetas tras la compactación.

Probeta	m_p (g)	P_c (MPa)	m_i (g)	l_i (mm)	D_i (mm)
11	8,10	830	8,05	5,38	16,11
12	8,02	830	8,01	5,36	16,11
13	8,05	830	8,04	5,41	16,10
14	8,02	830	8,01	5,37	16,11
15	8,06	854	8,04	5,39	16,11
Media	8,05	835	8,03	5,38	16,11

Los resultados de densidad se presentan en la Tabla 34.

Tabla 34. Densidad por pesada y dimensiones (ρ_{pd}) y obtenida con el picnómetro (ρ_{pic}) para las 5 probetas compactadas y la sinterizada, junto con las masa (m) y volúmenes (V) empleados en los cálculos.

Probeta	m (g)	V(cm ³)	ρ_{pd} (g/cm ³)	V _{pic} (cm ³)	ρ_{pic} (g/cm ³)
Sinterizada	7,99	1,08	7,39	1,07	7,48
11	8,05	1,10	7,34	1,03	7,85
12	8,01	1,09	7,32	1,02	7,86
13	8,04	1,10	7,30	1,02	7,86
14	8,01	1,10	7,31	1,02	7,85
15	8,04	1,10	7,31	1,02	7,85

Los resultados de la porosidad se recogen en la Tabla 35:

Tabla 35. Porosidad total, porosidad cerrada y porosidad abierta de las 5 probetas compactadas y de una de las probetas sinterizadas.

Probeta	P _{TOTAL} (%)	P _{CERRADA} (%)	P _{ABIERTA} (%)
Sinterizada	6,20	5,01	1,19
11	6,73	0,32	6,41
12	6,98	0,22	6,76
13	7,23	0,22	7,02
14	7,11	0,33	6,77
15	7,11	0,32	6,79
Media ⁽⁸⁾	7,03	0,28	6,75

La densidad teórica del hierro empleada en los cálculos es 7,87 g/cm³ [75].

Los resultados de rugosidad obtenidos se muestran a continuación a través de los parámetros Rz y Ra:

Tabla 36. Valores de los principales parámetros de rugosidad de las probetas compactadas y sinterizadas.

	Medida	Rz (μm)	Ra (μm)
Sinterizadas	1	1,12	0,12
	2	1,03	0,11
	3	1,17	0,11
	Media	1,11	0,11
Compactadas	1	11,40	0,78
	2	6,40	0,52
	3	16,19	1,10
	Media	11,33	0,80

⁽⁸⁾ Media de los valores de las probetas compactadas, excluyendo la sinterizada.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 L. Savov, *Wettability of solids by molten metals and alloys*. METALL, 1997. 51(9): p. 475-485.
- 2 Koshkin and Shirkévich, *Manual de Física*, ed. E. Mir.
- 3 P. Nikolopoulos et al., *J. Mater. Science*, 29. 1994. 16, p.4393.
- 4 L. Ramqvist, *Int. J. Powder Metall.*, 1. 1965. 4, p. 2.
- 5 F. Delannay et al., *J. Mater. Science*, 22. 1987. 1, p. 1.
- 6 W. Jung et al., *Metall. Trans.*, B 27B. 1996. 1, p. 51.
- 7 E.S.S. Bustos and F.Z. Ranahan, *Tensión superficial*. 2004. Available from: <http://citt.ufl.edu/Marcela/Sepulveda/index.htm>.
- 8 R.G. Good and L.A. Girifalco, *A theory for estimation of surface and interfacial energies*. Estimation of surface energies of solids from contact angle data, ed. J.P. Chem. Vol. III. 1960. p. 561-565.
- 9 F.M. Fowkes, *Attractive forces at Interfaces*, ed. I.a.E. Chemistry. Vol. 56. Dec. 1964. p. 40-52.
- 10 W.A. Zisman, *Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution*, ed. A.i. Chemistry. 1964. p. 1-51.
- 11 J. G. Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75. 1992. 11, p. 3118.
- 12 S.J. Hitchcock et al., *J. Mater. Science*, 16. 1981. 3, p. 714.
- 13 B. M. Gallois, *Journal of Materials*, 49. 1997. 6, p. 48.
- 14 B.J. Keene, *Contact angle and work of adhesion between Ni-based melts and non-metallic solids*, NPL Report DMM(A) 23, 1991. ISSN 0143-7313.
- 15 H. Nakanishi et al., *J. Mater. Science Lett.*, 12. 1993. 16, p. 1313.
- 16 P.J. Bunyan and S.H. Suo, *Advanced Composites 93*, Int. Conf. Advanced Composite Materials (ICACM), Wollongong, AUS, 15-19/02/1993, TMS, Warrendale 1993, p. 1009.
- 17 J.G. Li and H. Hausner, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 9. 1992. 2, p. 101.
- 18 K. Nogi et al., *Acta Metall. Mater.* 40. 1992. 5, p. 1045.
- 19 T. Iida and R.I.L. Guthrie, *The Physical Properties of Liquid Metals*, Clarendon Press, Oxford, 1998.
- 20 F. Thümmeler, *An Introduction to powder metallurgy*, ed. T.I.O. Materials. 1993, London.
- 21 A. Tiwari, *Liquid phase sintering in microgravity*. Current Science, 2000. Vol. 79: p. 334-335.
- 22 H. Hausner and D. Duzevic, *Science of Sintering*. 1980. N°2, 137.
- 23 E. Dudrova, E. Rudnayova, and L. Paarilak, *Sintering of powders and its effect on properties of materials*, Podskalie, House of technology. 1983. pág. 23.
- 24 M.L. Fuentes, *PFC: Efecto de los elementos de aleación en la evolución de los contactos que se establecen entre las partículas durante la sinterización*, in *Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química*. 2005, Universidad Carlos III: Leganés. p. 14-40.

-
- 25 ASM Handbook. Vol. 7, Powder Metal Technologies and Applications. 1998.
- 26 A. Salak, *Ferrous Powder Metallurgy*. 1995, Chapter 6.
- 27 Shimosaka, Ueda, Shirakawa y Hidaka. *Sintering Mechanism of Two Spheres Forming a Homogeneous Solid Solubility Neck*. Departamento de Ingeniería Química y Ciencia de Materiales, Universidad de Doshisha.
- 28 O. Lame, D. Bellet, M. Di Michiel and D. Bouvard, *In situ Microtomography Study of Metallic Powder Sintering*, European Materials Research Society 2002 Proceedings.
- 29 R.M. German, *Powder Metallurgy Science*. 2nd Edition. Chapter 6, p. 291.
- 30 R.M. German, *Sintering Theory and Practice*. John Wiley & Sons, inc., 1996.
- 31 E.M. Rabinovich, *Preparation of glass by sintering*. J. Material Science, 1985. Vol. 20, p. 4259-4297.
- 32 R.L. Coble, *Initial sintering of alumina and hematite*. J. American Ceramic Soc., 1958, vol. 41, págs. 55-62.
- 33 C.S. Morgan, *Material transport by dislocation motion in sintering*. Phys. Sinter., 1973, vol. 5, p. 31-40.
- 34 L.U.J.T. Ogbuji, *Finite Element Analysis of Sintering*. Sci. Sinter., 1986, vol. 18, p. 21-31.
- 35 J. Brett and L. Seigle, *Shrinkage of voids in Copper*. Acta Met., 1963, vol. 11, p. 467-474.
- 36 R.M. German, *Sintering Theory and Practice*. Chapter 3. John Wiley & Sons, inc., 1996.
- 37 R.M. German, *Liquid Phase Sintering*, ed. P. Press. 1985, New York. Chapter 1.
- 38 J.S. Hirschhorn, *Introduction to Powder Metallurgy*, ed. A.P.M. Institute. 1969, New York.
- 39 A. Tiwari, *Liquid phase sintering in microgravity*. Current Science, 2000. Vol. 79, p. 334-335.
- 40 R.M. German, P. Suri, and S. Park, *Review: liquid phase sintering*. Journal of Materials Science, 2009. 44(1): p. 1-39.
- 41 A. Blanco Ruiz, *Proyecto Fin de Carrera: Optimización del proceso de sinterización en fase líquida de la aleación base Al-Cu-Mg, AA2124*. 2005, Universidad Carlos III de Madrid: Leganés. p. 59-70.
- 42 F. Thümmeler, *An Introduction to powder metallurgy*, ed. T.I.o. Materials. 1993, London. pág. 220-228.
- 43 M. Bartels, J. Dalke and W. Gust, *Intermetallic phase formation in thin solid-liquid diffusion couples*, ed. J.E. Materials. Vol. 23 (8). 1994. p. 787.
- 44 S. Benito González, *Proyecto Fin de Carrera: Estudio de la sinterización con fase líquida de la aleación de Aluminio Alumix 123 mediante el refuerzo con TiCN*. 2005, Universidad Carlos III de Madrid: Leganés. p. 65-78.
- 45 German, R. M., *Liquid Phase Sintering*, ed. P. Press. 1985, New York. Chapters 4 - 6.
- 46 German, R. M., *Liquid Phase Sintering*, ed. P. Press. 1985, New York. Chapter 7.
- 47 R.M. German, *Liquid Phase Sintering*, ed. P. Press. 1985, New York. Chapter 3.
- 48 J. Liu, and R.M. German, *Microstructure Effect on Dihedral Angle in LPS*, Metallurgical and Materials Transactions. 2001. p. 165.

-
- 49 R.S. Burdon, *Surface Tension and Spreading of Liquids*, second edition, Cambridge University Press, 1949.
- 50 V.N. Eremenko, Y.V. Naidich and I.A. Lavrinenko, *Liquid-Phase Sintering*, Consultants Bureau, New York, 1970.
- 51 G.B. Schaffer, T. Sercombe and R. Lumbey, *Liquid phase sintering of aluminium alloys*. 2001, Materials, chemistry and physics Vol 67. p. 85-91.
- 52 J.F. Kuzmick and E.N. Mazza, *Studies on Control of Growth or Shrinkage of Iron-Copper Compacts During Sintering*, Trans. AIME, 1950, vol. 188, p. 1218-1219.
- 53 C. Dur Daller, *The effect of additions of Copper, Nickel and Graphite on Sintered Properties of Iron-Base Sintered P/M parts*, Prog. Powder Met., 1969, vol. 25, p. 73-100.
- 54 H. Danninger and C. Gierl, *Processes in PM steel compacts during the initial stages of sintering*, Materials Chemistry and Physics, vol. 67, Issues 1-3, 2001, p. 49-55.
- 55 Brown, A. M. and Ashby, M. F., *Correlations for Diffusion Constants*, Acta Met., 1980, vol. 28, p. 1085-1101.
- 56 A.J. Shaler, *Theoretical Aspects of the Infiltration of Powder Metallurgy Products*, Intern. J. Powder Met., 1965, vol. 1, n° 1, p. 3-14.
- 57 E.R. Lumpkins, *A Theoretical Review of the Copper Infiltration of PM Components*, Powder Met. Intern., 1985, vol. 17, p. 120-123.
- 58 R.M. German, *Sintering Theory and Practice*. John Wiley & Sons, inc., 1996. Chapter 8, p. 385-389.
- 59 A. Mortensen and J.A. Cornie, *On the Infiltration of Metal Matrix Composites*, Met. Trans., 1987, vol. 18A, p. 1160-1163.
- 60 K.A. Semlak and F.N. Rhines, *The Rate of Infiltration of Metals*, Trans. TMS-AIME, 1958, vol. 212, p. 325-331.
- 61 R.M. German and K.A. D'Angelo, *Enhanced Sintering Treatments for Ferrous Powders*, Inter. Metals Rev. 1984, vol. 29, p. 249-272.
- 62 B.A. James, *Liquid Phase Sintering in Ferrous Powder Metallurgy, Proceedings Sintering Theory and Practice Conference*, The Metals Society, London, UK, 1984, p. 12.1-12.14.
- 63 R.M. German, *An Overview of Enhanced Sintering Treatments for Iron, Sintering and Heterogeneous Catalysis*, Kuczynski, G. C., Miller, A. E. and Sargent G. A. (eds.). Plenum Press, New York, NY, 1984, p. 103-114.
- 64 G. Jangg, M. Drozda, H. Danninger, H. Wibbeler and W. Schatt, *Sintering Behaviour, Mechanical and Magnetic Properties of Sintered Fe-Si Materials*. Inter. J. Powder Met. Powder Tech., 1984, vol. 20, p. 287-300.
- 65 R.M. Pickus, *Improving the Properties of P/M Steels through Liquid Phase Sintering*. Inter. J. Powder Met. Powder Tech., 1984, vol. 20, p. 311-323.
- 66 R.M. German, *Liquid Phase Sintering*, ed. P. Press. 1985, New York. Chapter 10.
- 67 T. Krantz, *Effect of Density and Composition on the Dimensional Stability and Strength of Iron-Copper Alloys*. Inter. J. Powder Met., 1969, vol. 5, n° 3, p. 35-43.
- 68 Höganäs. *Iron and Steel Powders for Sintered Components*. Available from: <http://www.hoganas.com>.

-
- 69 UNE-EN ISO 4287. *Especificación geométrica de productos (GPS). Calidad superficial: Método del perfil. Términos, definiciones y parámetros del estado superficial*, AENOR, Editor. 1999.
- 70 KRÜSS-GmbH, *Drop Shape Analysis for DSA100. User manual*. 2004: Hamburg. p. 68.
- 71 B.J. Keene, *Int. Mater. Rev.* 38. 1993. 4, p. 157.
- 72 F.S. LePera, *Improved etching technique to emphasize martensite and bainite in high-strength dual-phase steel*. *Journal of Metals*, 1980: 32 (3) p. 38-39.
- 73 P.J. Goodhew, J. Humphreys and R. Beanland, *Electron microscopy and analysis*, ed. Taylor & Francis. 2001. Chapters 2, 5 and 6.
- 74 H. Danninger, *Homogenization and Pore Formation During Sintering with Transient Liquid Phase*, *Powder Metal. Int.*, 20. 1988.
- 75 W.D. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Ed. Reverté, 1995, Apéndice C.
- 76 S.I. Popel, V.N. Kozhurkov and T.V. Zakharova, *Zashchita Metall.*, 7, p. 421. 1971.
- 77 D.J. Harvey, *Structure, Properties, Solid Interactions*, ed. T. J. Hughell, Elsevier, Amsterdam, p. 287. 1965.
- 78 Gomez-Moreno, O., Coudurier, L. and Eustathopoulos, N. (1982) *Acta Metall.*, 30, 831.
- 79 V.N. Eremenko, T.S. Ivanova and N.D. Lesnik. *Poroshkovaya Metallurgiya*, 10, 33, p. 689. 1980.
- 80 D. Pique, R. Sangiorgi, and N. Eustathopoulos. *Ann. Chim. (Sci. Mater.)*, 6, 443. 1981.
- 81 A.P. Tomsia, Z. Feipeng and J. Pask, *Acta Metall.*, 30, 1203. 1982.
- 82 R.M. German, *Liquid Phase Sintering*, ed. P. Press. 1985, New York. Chapter 4, p. 66.
- 83 M.L. Santella and A.B. Patterson, *Wetting of iron aluminide alloys by Ag, Au, and Cu*. *Materials Science and Engineering A*, 1998. 258(1-2): p. 270-275.
- 84 P. Liu, *The relation between the distribution of dihedral angles and the wetting angle during liquid phase sintering*. *Computational Materials Science*, 2006. 36(4): p. 468-473.
- 85 P. Protsenko, A. Terlain, V. Traskine and N. Eustathopoulos, *Scripta Mater*, vol. 45, 2001, p. 1439.
- 86 G.W. Liu, F. Valenza, M.L. Muolo, G.J. Qiao and A. Passerone, *J. Mater Sci*, vol. 44, 2009, p. 5990-5997.
- 87 D.R. Askeland, *The Science and Engineering of Materials*, International Thompson Ed, p. 121.
- 88 K.M. Askvik, et al., *Calculation of wetting angles in crude oil/water/quartz systems*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005. 287(2): p. 657-663.
- 89 G.F. Bocchini, A. Baggioli, R. Gerosa, B. Rivolta and G. Silva, *Int. J. Powder Metall.* vol 40, n°5, 2004, p. 57-65.